MÉMOIRES

DE

L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT

DE FRANCE.

TOME XV.

MÉMOIRES

DE

L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES
DE L'INSTITUT
DE FRANCE.

TOME XV.



PARIS,

DE L'IMPRIMERIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, N° 56.

1838.

TABLE DES ARTICLES

CONTENUS

DANS LE QUINZIÈME VOLUME

DE LA NOUVELLE COLLECTION DES MÉMOIRES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

16

FIN DE LA TABLE DU QUINZIÈME VOLUME.

ÉLOGE HISTORIQUE

DE

JEAN-ANTOINE CHAPTAL;

PAR M. FLOURENS, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL.

Lu à la séance publique du lundi 28 décembre 1835.

L'HOMME célèbre dont j'ai à vous entretenir aujourd'hui a pris part à deux des plus grands événements de notre âge. Il a été un des premiers, un des plus ardents propagateurs de cette science nouvelle, créée par le génie des Lavoisier, des Priestley, des Berthollet, des Cavendish, des Schéele, des Black. Il a été un des coopérateurs les plus utiles de l'homme extraordinaire qui fonda parmi nous un nouvel empire.

J'aurai donc à vous faire voir, tour à tour, dans M. Chaptal, le savant chimiste et le ministre habile; et toutefois je n'oublierai pas que je parle devant l'Académie des sciences.

Et si, cherchant à rassembler ici tout ce qu'il y a eu de beau, de grand, d'honorable, dans la vie de notre illustre confrère,

je rappelle aussi les dignités dont il fut revêtu, ce ne sera pas par rapport à l'éclat de ces dignités, car cet éclat n'est que passager, mais par rapport au bien durable qu'elles lui ont permis de faire.

Au point de vue où la postérité se place, les travaux seuls paraissent, les dignités s'effacent. Toutes ces choses extérieures à l'homme, meurent avec l'homme; et ce qui seul lui survit, c'est le fruit de sa pensée intime, ses écrits et ses découvertes.

Jean-Antoine Chaptal naquit à Nojaret, département de la Lozère, le 5 juin 1756.

Sa famille comptait parmi les plus anciennes et les plus respectées du pays. A l'âge de dix ans, le jeune Chaptal s'en sépara pour entrer au collége de Mende, où de rapides progrès signalèrent bientôt ses heureuses dispositions.

Un de ses oncles, médecin renommé de Montpellier, fut instruit de ces progrès; il n'était point marié; un pressentiment secret l'avertit sans doute que, dans cet enfant dont il apprenait alors les premiers succès, se trouverait un jour l'héritier qui manquait à son nom et à sa fortune; et, dès ce moment, il lui voua toute son affection.

Du collége de Mende, le jeune Chaptal passa à celui de Rhodez où l'attendaient des succès plus brillants encore, et qui le furent à ce point qu'il est permis de dire qu'ils y marquèrent une véritable époque. Il fut décidé que la chambre qu'il avait occupée, ne le serait plus désormais que par l'élève qui aurait remporté les premiers prix ; et je lis, dans des *Notes* laissées par M. Chaptal, que, « de tous les honneurs de sa vie, « aucun ne l'a plus vivement flatté. »

Les études du collége terminées, Chaptal se rendit auprès de cet oncle qu'il ne connaissait encore que par des bienfaits, et dans cette école de Montpellier qui a donné tant de grands hommes à la médecine, et où florissaient, au moment même dont nous parlons, Barthez et Lamure pour la physiologie, Venel pour la chimie, et Gouan pour la botanique.

Les leçons éloquentes de Barthez excitaient, dans tous ceux qui l'écoutaient, une sorte de passion pour la physiologie. Entre les mains de ce génie profond, la science achevait de se dépouiller de toutes ces fausses doctrines, tour à tour empruntées à une mécanique, à une physique, à une chimie imparfaites. À la vérité, une sorte de métaphysique obscure y régnait beaucoup trop encore; mais peut-être cette forme métaphysique était-elle aussi un de ces degrés par lesquels la science devait passer, avant d'atteindre à cet état positif qu'elle n'a dû qu'aux travaux de Glisson, de Frédéric Hoffman, surtout de Haller; travaux à jamais mémorables, et qui ont enfin nettement posé le problème physiologique dans l'analyse directe des fonctions spéciales, des propriétés distinctes, de chacun des éléments divers qui constituent nos organes.

Il en est des sciences, ces produits de notre esprit, comme des produits mêmes de la nature. Elles ont leurs lois de développement, leur évolution; et, comme ces insectes qui n'arrivent à leur état parfait qu'après avoir passé par celui de larve et de chrysalide, elles sont obligées de passer aussi par une certaine suite de formes subordonnées et transitoires, avant d'arriver à leur forme parfaite et définitive.

Chaptal partagea bientôt l'enthousiasme général pour

une science qu'enseignait un aussi grand maître, et qui, d'ailleurs, est, en elle-même, remplie de tant d'attraits. Mais il y mêlait ce goût, si commun alors, pour les systèmes, pour la dispute à laquelle les systèmes se prêtent si bien, en un mot, pour tous les restes de l'ancienne scolastique, goût qui a régné si longtemps encore dans les écoles, après avoir été flétri par les Académies et les esprits sages, et qui, pendant si longtemps, a été le fléau mortel des bonnes études.

Un pareil goût ne pouvait exercer sans doute un long empire sur une raison aussi ferme que l'était déjà celle du jeune Chaptal; et une circonstance heureuse y mit une prompte fin. M. Pinel, que nous avons vu depuis porter un esprit de critique si sûr et si éclairé dans la médecine, perfectionnait alors, à l'école de Montpellier, ses premières vues et ses premiers essais de réforme. Chaptal et lui se lièrent d'une amitié vive; Pinel était le plus âgé des deux; il résolut de guérir son jeune ami; et, pour le désabuser à jamais de tous ces rêves de l'imagination, décorés du nom de systèmes, il lui conseilla la lecture réfléchie, et pour un certain temps exclusive, de trois auteurs, tous trois modèles immortels dans l'art d'observer : Hippocrate, Plutarque et Montaigne. « La « lecture de ces trois philosophes, » dit M. Chaptal, dans les *Notes* que je citais tout à l'heure, « lecture que nous « faisions très-souvent en commun, Pinel et moi, opéra « sur mon esprit une révolution complète ; et dès lors, « ajoute-t-il, je pris en aversion toutes ces subtilités sco« lastiques qui n'ont d'autre but que de tendre des piéges « à la raison. »

Il a fallu que M. Chaptal nous instruisît lui-même de ce

premier goût qu'il avait eu pour les systèmes et les hypothèses; sans cela, personne assurément ne s'en serait douté; on peut défier l'esprit le plus rigide d'en trouver le moindre vestige dans aucun de ses écrits, sans excepter le premier de tous, je veux dire la *thèse* qu'il publia à la fin de ses études en médecine.

Le sujet de cette *thèse* est l'examen des causes qui déterminent les différences que l'on observe parmi les hommes, soit au physique, soit au moral. L'auteur y considère successivement l'influence de la constitution primitive, celle du climat, celle de l'éducation individuelle ou domestique, et celle du gouvernement, cette éducation politique, dit-il, qui donne un caractère propre à chaque nation; écrit où se laisse apercevoir déjà une certaine force de démêler, de combiner les éléments divers d'un vaste sujet, et dont le souvenir n'est point indigne d'être rappelé ici.

Le voilà sorti de la faculté; et son oncle ne songeait plus qu'à se l'associer, et à lui confier une partie de sa clientèle. Mais l'impression qu'avait faite Montaigne était profonde, et probablement plus que M. Pinel lui-même ne l'avait prévu.

On conçoit qu'un philosophe, qui semble avoir pris le doute pour devise, ait pu exercer ce doute avec quelque avantage sur une science dont le caractère le plns démontré ne passe pas, en effet, pour être celui de la certitude. Quoi qu'il en soit, la lecture assidue de Montaigne avait un peu refroidi l'enthousiasme de Chaptal pour la médecine; il fit entendre à son oncle qu'il était beaucoup trop jeune encore pour se livrer immédiatement à la pratique d'un art

aussi difficile, et il obtint la liberté de venir passer deux ou trois années à Paris, pour y continuer et y compléter ses études.

Une fois échappé ainsi, à ce qu'il appelle, d'une manière plaisante, la *tyrannie médicale de son oncle*, Chaptal sembla ne plus respirer que pour la littérature. Dès son arrivée à Paris, il se lie avec Berquin, Lemierre, Roucher, Fontanes. Son génie facile semblait se plier également à tous les exercices de l'esprit; et il n'est pas jusqu'à la poésie qui ne l'ait un moment disputé aux sciences. Mais enfin, le besoin d'études plus sérieuses se fit sentir, et il revint avec une nouvelle ardeur à ces sciences qui, au fond, étaient sa véritable vocation, et particulièrement à la chimie, suivant tour à tour les leçons de Bucquet, de Sage, de Romé-de-Lisle, et se préparant ainsi, quoique à son insu, au poste important auquel il allait bientôt être appelé.

En effet, et à peine, après quatre années passées à Paris, était-il de retour à Montpellier, que les États du Languedoc créèrent une chaire de chimie dans cette ville, et que cette chaire lui fut confiée. C'est de ce moment que s'ouvre dans les sciences la carrière brillante de M. Chaptal.

On touchait à la révolution de la chimie. Cependant l'ancienne doctrine du phlogistique prévalait encore; c'est la doctrine que M. Chaptal enseigna d'abord, et dans ses premiers cours, et dans son premier ouvrage, lequel n'était, au reste, que le tableau sommaire de ses leçons.

Et rien n'est plus propre à montrer toute la vigueur de son esprit que la distance même qui sépare ce premier ouvrage, des *Éléments de chimie* qu'il publia quelques années plus tard;

mais c'est que ce court intervalle de quelques années (1) avait suffi, et à la science pour faire des progrès immenses, et à la révolution dont je parlais tout à l'heure pour s'achever.

La découverte des gaz, la décomposition de l'air, celle de l'eau, la théorie des oxydations métalliques, celle de la combustion, tant de grands phénomènes pour la première fois conçus par l'intelligence des hommes, avaient enfin remplacé, par un système entier d'idées neuves, le système des idées anciennes.

De toutes les sciences qui ont pour objet l'étude des phénomènes naturels, la chimie est celle dont le génie des modernes semble pouvoir s'enorgueillir à plus juste titre; car c'est assurément celle qui doit le moins au génie des anciens.

Les anciens n'ont pas même soupçonné l'action intime des molécules les unes sur les autres, source prochaine ou éloignée de tous les phénomènes qui se passent dans l'intérieur des corps; leur vue s'est presque toujours arrêtée à ce que l'étude de ces corps a de plus général; ils n'ont connu ni l'art de mettre de la précision dans les détails, unique base de l'exactitude dans les vues d'ensemble; ni l'art plus difficile encore de décomposer les phénomènes complexes en leurs circonstances les plus simples, art qui paraît le dernier terme des forces de l'esprit humain, et sur lequel repose le système entier de l'art des expériences.

---

(1) De 1783, date du *Tableau analytique de ses cours*, à 1790, date de la première édition de ses *Eléments de chimie.*

Aussi, tout ce qui demande de l'analyse a-t-il échappé aux anciens. Ils n'ont eu que des notions vagues sur la chaleur, sur l'électricité, ces ressorts puissants et partout présents de la nature. Ils ignoraient jusqu'à l'existence des gaz, ces agents cachés dont l'action est si énergique et si répandue.

La théorie la plus générale à laquelle ils se soient élevés, celle des *forces occultes*, atteste, par son nom même, l'ignorance où ils étaient des *forces réelles* et *effectives*. C'est parce qu'ils ne connaissaient par la *pesanteur de l'air,* qu'ils avaient recours à l'*horreur du vide* (1).

La recherche des *forces réelles* est le caractère propre de la philosophie moderne. Mais cette recherche dépend, à son tour, de l'art expérimental, de cet art qui, comme je viens de le dire, décompose, distingue, isole, et ne s'arrête que lorsqu'il est parvenu aux dernières molécules des corps, et aux circonstances les plus simples des phénomènes; art duquel dérivent, d'une manière plus ou moins directe, toutes les sciences modernes, et dans lequel consiste tout le secret de leurs forces.

Or, de toutes les sciences qui s'occupent des phénomènes de la nature, nulle n'est plus intimement liée à cet art de l'*analyse expérimentale,* que la chimie, qu'on pourrait appeler, par excellence, la *science de l'analyse.* Et c'est pourquoi elle est venue une des dernières; c'est pourquoi, dès qu'elle a paru, elle a jeté une si vive lumière sur toutes les

---

(1) Comme, plus tard, on a eu recours au *phlogistique*, parce qu'on ne connaissait pas *l'oxygène.*

autres; car ce n'est pas seulement une certaine suite de faits nouveaux qu'elle a fait connaître, mais un ordre nouveau d'agents qui ont leur influence marquée dans tous les faits connus. Et c'est parce qu'elle remonte jusqu'aux principes constitutifs, jusqu'à la nature même des corps que se partagent les autres sciences naturelles, que la chimie est devenue, dès l'abord, un secours immédiat pour chacune d'elles, et bientôt, si l'on peut s'exprimer ainsi, le lien qui les unit toutes.

C'est donc proprement de l'art expérimental qu'est née la *chimie moderne*. Jusque-là, elle avait tour à tour été confondue avec l'alchimie et la pharmacie. Grâce à cet art des expériences, duquel datent le génie nouveau des sciences et cette *rénovation de l'esprit humain*, provoquée par Bacon et commencée par Galilée, elle a pu se débarrasser des entraves de l'alchimie; elle n'a plus vu, dans la pharmacie, qu'une de ces applications si nombreuses et si variées qu'elle produit en foule à chaque pas qu'elle fait; elle a pu s'élever enfin jusqu'à un corps de doctrine qui, par ses transformations profondes et successives, a conduit, en moins de deux siècles, des rêves de l'alchimie, à la chimie précise et presque mathématique de nos jours.

Chacun sait comment ce corps de doctrine a reçu sa première forme des mains de Becher et surtout de Stahl. On sait comment ces deux grands hommes ont, les premiers, essayé de rattacher tous les autres faits à un fait principal, celui de la combustion, et comment ils ont cru pouvoir expliquer ce fait lui-même par l'hypothèse du *phlogistique*.

Un progrès de plus dans l'art des expériences permet enfin de démasquer, de saisir ces agents cachés, ces *airs*, ces *gaz*, ces forces réelles qui jusque-là avaient manqué à l'explication

des faits; et dès lors un monde nouveau est acquis aux recherches de la science.

Toute l'antiquité crut qu'il n'y avait qu'une seule espèce d'air, l'air qui constitue l'atmosphère; et cet air, elle le regarda comme un corps simple, comme un élément. Ce n'est qu'au dix-septième siècle que Van-Helmont et Boyle commencent à soupçonner l'existence de certaines substances gazeuses ou aériformes, distinctes de l'air commun.

Enfin, en 1755, Black découvre un véritable *air* nouveau, l'*air fixe,* qu'on a nommé depuis *gaz acide carbonique.*

En 1766, Cavendish découvre l'*air inflammable*, nommé depuis *gaz hydrogène.*

En 1774, Priestley découvre l'*air phlogistiqué* ou *azote ;* Schéele et lui, l'*air déphlogistiqué* ou *oxygène* (1).

Presque aussitôt, Schéele, Priestley, Lavoisier démontrent que l'air commun, l'air atmosphérique, n'est qu'un mélange de ces deux-là, l'*oxygène* et *l'azote;* Cavendish, que l'eau n'est qu'une combinaison d'*hydrogène* et d'*oxygène;* Berthollet, que l'ammoniaque n'est qu'une combinaison d'*azote* et d'*hydrogène.*

Il n'y a donc pas une seule espèce d'air, il y en a plusieurs; l'*air,* l'*eau* ne sont donc pas des *éléments;* et les vrais *éléments* eux-mêmes, ces *éléments* qui constituent l'*air, l'eau*, ces substances simples, ces ressorts primitifs des choses, sont enfin trouvés.

---

(1) Cette partie de l'air qui, dans les expériences de Bayen, se fixait ou s'unissait aux métaux, pendant leur combustion, en augmentant leur poids ; que Schéele nommait *air du feu*, c'est-à-dire de la combustion, et que Priestley démontra être la seule *partie respirable* de l'air commun ou atmosphérique.

Et pendant que ces découvertes étonnantes se succèdent, Bayen reproduit les expériences oubliées de Boyle et de Jean Rey, et montre que la calcination des métaux est toujours accompagnée de leur augmentation de poids; Black découvre la *chaleur latente,* cette chaleur qui détermine l'état des corps et ne se manifeste que par leur changement de forme; Lavoisier combine ces deux grands faits, et il en déduit la théorie nouvelle de la combustion; théorie qui, par une généralisation hardie, devient, pour un moment, celle de la chimie entière.

Ce n'est pas ici le lieu de faire voir comment, à partir de cette théorie de Lavoisier, et par une suite de progrès non moins merveilleux, la chimie est parvenue à reconnaître, dans plusieurs autres corps, cette propriété singulière de produire l'*acidification* que Lavoisier n'avait attribuée qu'à l'*oxygène;* comment les *vapeurs,* les *gaz,* ces corps si nouvellement connus, ont été contraints à révéler les lois de leurs combinaisons; comment on s'est élevé jusqu'à la théorie des *proportions déterminées ou définies;* jusqu'à la théorie plus générale des *rapports numériques des atomes;* jusqu'à l'idée si vaste et si imposante qui tend à rattacher les forces chimiques aux forces électriques.

Je m'arrête aux progrès qui marquent l'époque où parurent les *Éléments de chimie* de M. Chaptal.

Or, ces progrès étaient immenses. Une science entière venait d'être créée, où tout était également neuf, les faits, les principes, la langue; langue d'un mécanisme admirable, et où, pour la première fois, les définitions se montraient identifiées avec les noms, les faits avec les mots, la nomenclature

avec la science. C'est cet ensemble d'idées nouvelles qu'il s'agissait de disposer pour un *ouvrage élémentaire;* et, à l'époque où parut celui de M. Chaptal, Lavoisier et Fourcroy avaient, seuls encore, tenté une pareille entreprise (1).

L'ouvrage de Lavoisier se distingue par un caractère qui ne pouvait appartenir qu'à lui; c'est qu'il a été écrit par le même homme qui avait créé la science. A la facilité avec laquelle l'auteur y semble déduire et faire naître en quelque sorte les faits de la théorie, on reconnaît aisément le génie supérieur qui, par une marche inverse, venait de faire sortir, des faits, la théorie. Et si, d'une part, on ne vit jamais mieux que par cet exemple, comment la lumière se répand d'un fait principal, base d'une théorie, sur tous les faits de détail qui se groupent et se subordonnent autour de lui; d'autre part, on ne vit jamais mieux non plus que par cet exemple encore, que toute théorie, lorsquelle est vraie, n'est que l'expression heureuse des faits.

Des avantages d'un autre genre se font remarquer dans l'ouvrage de Fourcroy. Ses éditions successives lient entre elles les deux époques de la science. On y voit la nouvelle chimie naître, se développer, prendre définitivement la place de l'ancienne; et ce passage d'une doctrine à une autre, et cette lutte entre des principes qui se succèdent, retracés dans

---

(1) La 1re édition de l'ouvrage de Lavoisier est de 1789; la 3e de celui de Fourcroy (la première où la nouvelle chimie se montre définitivement substituée à l'ancienne) est de 1789 aussi; la 1re édition de celui de M. Chaptal est de 1790.

un style abondant et animé, offrent un intérêt profond, et qui, sous le point de vue historique, conserve aujourd'hui encore toute sa force.

Ces deux ouvrages de Lavoisier et de Fourcroy sont les deux seuls traités généraux de la nouvelle chimie qui aient précédé celui de M. Chaptal; et c'est sans doute une véritable gloire pour lui de n'avoir été prévenu que par ces deux hommes, dont l'un était le créateur même de la nouvelle science, et dont l'autre en était déjà le propagateur le plus brillant et le plus célèbre. Par l'ordre, par la clarté, par le caractère de facilité qui y règnent, l'ouvrage de M. Chaptal était fait pour frapper tous les bons esprits; aussi fut-il promptement traduit dans plusieurs langues; les éditions s'en multiplièrent; et l'auteur put bientôt se flatter que c'était dans ce livre que la moitié de l'Europe avait appris la chimie nouvelle.

Chaque siècle a son caractère de grandeur et de gloire qu'il tire des événements qui s'y développent ou s'y accomplissent. La fin du XVIIIe siècle ne se glorifie guère moins d'avoir vu naître, entre les mains de Lavoisier et de ses illustres coopérateurs, la chimie moderne, que la fin du XVIIe d'avoir vu naître, entre les mains de Newton, la découverte du vrai système du monde. La France n'oubliera jamais cette époque des Lavoisier, des Laplace, des Berthollet, des Fourcroy, des Guyton-Morveau, des Meusnier, des Monge : hommes rares, et qu'une sorte de confraternité d'efforts et de talents unissait entre eux pour la recherche de la vérité.

On était, d'ailleurs, dans toute cette première ardeur qu'inspire une science naissante. Dès les premiers cours de M. Chaptal à Montpellier, les auditeurs se pressèrent en foule à ses leçons.

Ces mêmes cours, reproduits à Toulouse, y attirèrent la même affluence, et y excitèrent le même élan pour l'étude de la chimie.

Et il ne se bornait pas à propager ainsi la nouvelle chimie par ses leçons. A l'exemple des Bergman, des Fourcroy, des Berthollet, des Vauquelin, de tant d'autres, il passait, tour à tour, des méditations du professeur à celles de l'investigateur.

Mais un caractère particulier des travaux de M. Chaptal, et qui se fait remarquer dès les premiers d'entre eux, c'est que, presque toujours, il s'y est proposé pour but de faire tourner au profit des arts, le résultat de ses recherches scientifiques. Sa vocation a été, en quelque sorte, de renouveler l'industrie par la science, et cette noble vocation a paru dès ses premiers pas. « Qu'il sorte, s'écriait Diderot, qu'il sorte du « sein des Académies un homme qui descende dans les ate- « liers, qui y recueille les phénomènes des arts, et qui les « expose pour qu'enfin les artistes lisent, et les philosophes « pensent utilement! » Cet homme devait être M. Chaptal. Professeur, chef de grandes manufactures, membre du Conseil d'État, ministre, l'application de la chimie aux arts a été sa pensée constante; pensée féconde à laquelle nul ne s'est plus dévoué que lui, et qui a porté si rapidement l'industrie française à ce point de grandeur où, déjà plus d'une fois en moins d'un demi-siècle, on l'a vue faire la force du pays et l'étonnement du monde.

La suite de cet Éloge va désormais se confondre avec l'histoire même des progrès que l'industrie française a dus aux découvertes de la chimie. Un intérêt profond s'attache à ce genre

de progrès qui, des sciences, s'étendent aux arts, et des arts au bonheur des peuples; et cet intérêt me fera pardonner sans doute quelques faits de détail jusque dans lesquels j'ai cru devoir suivre M. Chaptal.

Schéele découvrit, en 1774, un corps qui devait bientôt jouer un des rôles les plus importants dans les procédés des arts, non moins que dans les phénomènes de la science. Ce corps, connu successivement sous les noms d'*acide muriatique déphlogistiqué*, d'*acide muriatique oxygéné*, de *chlore*, a la propriété précieuse de neutraliser les miasmes de l'infection; il a celle de détruire les couleurs végétales; et chacun sait tout le parti que M. Berthollet a tiré de ce dernier fait pour créer un art nouveau, celui du blanchîment des toiles et du coton. A peine cet art venait-il de naître que M. Chaptal l'enrichissait déjà de nouvelles applications; il l'étendait au blanchîment des vieux livres, des vieilles estampes, surtout à celui de la pâte de chiffons dont on se sert pour la fabrication du papier; résultat important et qui a permis de faire des papiers de la plus belle qualité avec les matériaux les plus communs.

Ce n'était là qu'une sorte de complément aux belles recherches de Berthollet. Une découverte, propre à M. Chaptal, est celle qui concerne la formation de l'alun, dans les ateliers.

L'alun est une des substances les plus employées dans les arts; mais cette substance, si nécessaire, est rare; et il a fallu songer, de bonne heure, à la former de toutes pièces, c'est-à-dire par la combinaison directe de ses principes constituants.

Or, ces principes constituants, du moins les seuls que l'on soupçonnât alors, sont l'alumine et l'acide sulfurique : il aurait dû suffire, par conséquent, de combiner de l'acide

sulfurique avec de l'alumine pour former de l'alun ; et cependant il n'en était rien.

Une observation déjà fort ancienne, dans les fabriques d'alun, avait appris que, pour produire les beaux cristaux de l'alun des arts, il était indispensable d'ajouter une certaine quantité de potasse ou d'ammoniaque. La question était donc de savoir quel pouvait être le rôle de ces alcalis dans cette production.

Bergman avait supposé qu'ils servaient à saturer un excès d'acide; et il se trompait. M. Chaptal reconnut qu'ils concouraient d'une manière beaucoup plus active, d'une manière essentielle, à la cristallisation de l'alun; et par là il mit sur la voie de la découverte si précieuse de la véritable composition des aluns employés dans les arts : composition que l'on devait connaître quelques années plus tard, et avec un détail complet, par deux beaux mémoires, l'un de M. Chaptal lui-même, et l'autre de M. Vauquelin; mais ces deux derniers mémoires ne sont que de l'année 1797, et celui de M. Chaptal, que je viens de rappeler, celui où se trouve le premier germe des découvertes contenues dans les deux autres, est de 1788.

Écrivant ici une histoire beaucoup plus qu'un éloge, nous ne cherchons que la vérité; nous respectons, nous honorons également deux gloires chères à l'Académie et à la France; nous nous bornons à démêler, avec scrupule, ce qui appartient à chacune d'elles.

Parvenu à connaître le vrai rôle que jouent la potasse et l'ammoniaque dans la formation de l'alun, M. Chaptal put aussitôt, c'est-à-dire dès 1788, produire cet alun avec facilité, avec abondance; et la France, où les mines de cette substance

le génie de la destruction lui a tout enlevé, le génie des sciences va tout lui rendre.

Une Commission se forme, composée de Berthollet, de Fourcroy, de Monge. On est bientôt averti, par elle, de l'immense quantité de salpêtre que produit notre sol; les procédés usités pour la purification, ou le raffinage, de ce salpêtre demandaient plusieurs semaines : elle en imagine qui le raffinent en quelques heures. Des procédés non moins expéditifs sont appliqués à la fabrication de la poudre; en quelques mois, et sous la direction de M. Chaptal, on a recueilli jusqu'à seize millions de salpêtre, et la seule poudrière de Grenelle produit jusqu'à trente-cinq milliers de poudre par jour.

Au moment où commença ce grand mouvement d'un patriotisme tout scientifique, M. Chaptal se trouvait encore à Montpellier, et il fut chargé de diriger la fabrication du salpêtre dans le Midi; mais les immenses résultats qu'il obtint le firent bientôt appeler à Paris.

C'est là que, réuni à Berthollet, à Monge, à Fourcroy, à Guyton-Morveau, à Carny, et, de plus, chargé seul de la direction immédiate de la poudrière de Grenelle, il concourut si activement à ce prodigieux déploiement de ressources nationales, dont nous venons de parler.

La poudrière de Grenelle avait été établie pour une fabrication de huit milliers de poudre par jour, et tout avait été calculé en conséquence : l'étendue de l'enceinte extérieure; la disposition des bâtiments intérieurs, espacés de manière que, le feu prenant à l'un d'eux, le bâtiment voisin n'en fût pas atteint. Mais, à peine eut-on obtenu ces huit milliers de

poudre par jour qu'on en voulut seize; à peine en eut-on seize qu'on en voulut trente; et, en effet, on était parvenu, comme je viens de le dire, à en fabriquer jusqu'à trente-cinq milliers par jour, lorsqu'une explosion terrible détruisit tout.

M. Chaptal avait eu beau représenter que, pour porter ainsi la fabrication journalière de la poudre de huit milliers à seize, de seize à trente, il fallait multiplier, en proportion, le nombre des bâtiments intérieurs; que, dès lors, ils n'étaient plus suffisamment espacés entre eux; et qu'une étincelle, partie d'un seul point, s'étendrait à tous: on n'écouta rien; le système général était alors de tout forcer, et les ordres du Comité de salut public furent inflexibles.

Vers l'époque dont il s'agit, M. Chaptal fut nommé professeur à l'École polytechnique. C'était, pour lui, revenir à ses fonctions les plus chères. A la vérité, bientôt appelé à d'autres emplois, il ne put y faire que quelques leçons; mais ce peu de leçons y a laissé des souvenirs durables.

On s'y rappelle surtout cette leçon éloquente où le professeur, après avoir retracé cette suite étonnante de vérités nouvelles qui venaient de changer la face de la chimie, termina par ces mots: « Eh bien! toutes ces grandes découvertes, « c'est à Lavoisier que nous les devons! » Que l'on se reporte, par la pensée, à ce moment si voisin de celui où ces grandes découvertes venaient d'être interrompues par une mort à jamais déplorable, et l'on se fera une idée de l'impression que durent produire ces mots du professeur. Il raconte lui-même que, à ce nom de Lavoisier, un frémissement général s'empara de son auditoire; qu'il se vit un moment interrompu; que le nom immortel qu'il venait de prononcer était dans toutes les bouches. Beau mouvement qui honore le professeur,

sont peu communes, être bientôt affranchie d'un tribut énorme qu'elle payait à l'étranger.

Le but de tous les efforts de M. Chaptal semble avoir été de débarrasser la France de ces besoins extérieurs qui livrent toujours, plus ou moins, une nation à la merci des autres; il a consacré sa vie entière à lui conquérir, si l'on peut s'exprimer ainsi, l'indépendance de ses ressources et de son industrie; et jamais, comme on le verra bientôt, dévouement plus national n'a produit de plus grands effets.

Grâce à ses belles manufactures, l'alun, les acides sulfurique, nitrique, muriatique, le sel de Saturne, etc., ne furent plus importés de l'Angleterre ou de la Hollande. C'était le premier exemple d'une application aussi étendue de la science à l'industrie. Nous ne sommes qu'à la première partie de sa vie, et cependant il a déjà perfectionné plusieurs arts; il en a créé quelques-uns; et, ce qui, en ce genre, équivaut presqu'à une création, il en a nationalisé d'autres.

Cette belle couleur rouge que la garance donne au coton était préparée dans le Levant, longtemps avant d'être introduite en France; et de là vient le nom de *rouge d'Andrinople* sous lequel elle fût d'abord connue. Lorsque nos fabriques voulurent enfin s'alimenter de ce beau produit, on fut obligé d'appeler des teinturiers grecs, qu'on fit venir de Smyrne. M. Chaptal a la gloire d'avoir, un des premiers, songé à nous rendre maîtres de cet art, qui, depuis, a pris, parmi nous, un si grand développement, et qui, chaque jour encore, fait de nouveaux progrès.

Je ne puis énumérer ici tous les services de détail que, même à cette première époque de sa vie, il a rendus à l'industrie. Elle lui doit un vernis nouveau pour les poteries;

de nouveaux procédés pour l'emploi des mordants dans la teinture en rouge; pour la fabrication du vert-de-gris; pour la fermentation, pour la distillation du vin, etc. Quelques-uns de ces détails pourront paraître petits; c'est qu'on oublierait ce qui les relevait à ses yeux, l'utilité publique et la haute récompense que cette utilité publique lui a value, un nom national et populaire.

D'ailleurs, et dès l'époque dont nous parlons, ce nom était déjà un des premiers de la science, et le premier de l'industrie française. L'éclat de ses leçons, celui de ses ouvrages; la fortune considérable que son oncle, mort en 1788, lui avait laissée, employée tout entière à doter la France de manufactures qui lui manquaient; un grand mouvement donné à l'industrie de nos provinces méridionales; tout attirait sur lui l'attention du pays et celle des étrangers.

Cependant une révolution politique se préparait, qui, destinée à fonder un ordre social nouveau, devait saper jusque dans ses bases l'ordre social ancien.

Dans cet ébranlement général, on pouvait craindre que plus d'une existence ne fût menacée, surtout parmi les plus élevées; et plusieurs gouvernements étrangers s'empressèrent d'offrir un asile à M. Chaptal: il le refusa. Quels que fussent les services qu'il avait déjà rendus à son pays, il était appelé à lui en rendre de plus grands encore.

Jamais, en effet, ne parut avec plus d'éclat le rôle que jouent, dans les sociétés modernes, la science et l'industrie. Les déchirements intérieurs de la France ont anéanti toutes ses ressources; cependant ses frontières sont envahies, et ses arsenaux sont dépourvus d'armes, de salpêtre, de poudre;

voulait la prospérité intérieure du pays, avec non moins de force que sa prépondérance à l'extérieur. Il s'agissait de lui indiquer les routes sûres du perfectionnement des arts. Tout cet écrit de M. Chaptal porte un caractère d'énergie et d'élévation. Point de ces protections partielles qui, dit-il, *nourrissent l'intrigue et étouffent le génie;* point de ces récompenses mendiées qui *courbent l'artiste sous l'homme en place.* Un gouvernement éclairé met sa mission plus haut : établir des lois sages, approfondies, sur l'importation, sur l'exportation, sur l'imposition et des matières premières et des produits de l'industrie; et, par-dessus tout, assurer l'instruction des fabricants : tel est son rôle.

Dans le livre que j'examine, les problèmes les plus importants de l'économie industrielle sont posés et résolus. De là datent les vrais principes sur les rapports qui lient les ouvriers et les maîtres; sur les écoles des arts et métiers.

Jusque-là, l'État n'avait rien fait pour l'instruction pratique des ouvriers, cette portion si nombreuse et si précieuse de la société. Cependant, les arts, les métiers ont leurs règles, et ces règles ont leur source dans la science; l'ouvrier est membre de la société, et l'État lui doit l'instruction. Les États éclairés savent même aujourd'hui que c'est là leur dette la plus sacrée; et, dans nos sociétés modernes, dont tout le mécanisme roule sur les sciences et l'industrie, la raison dit que le seul fondement solide est l'instruction du peuple.

L'auteur veut quatre écoles distinctes pour l'enseignement de ce qu'il appelle les *arts de fabrique :* une pour les *travaux de la teinture;* une pour le *travail des métaux;* la troisième, pour la *fabrication des poteries,* de la *verrerie;* la quatrième, pour la *préparation des sels, l'extraction des acides,* des

alcalis, la *distillation des vins*, etc. Des écoles de *chimie appliquée aux arts* forment le faîte de l'édifice, et donnent la clef, la théorie de ces mêmes opérations, dont les écoles spéciales ont déjà donné la pratique et tous les détails.

Des principes non moins sûrs règlent les rapports de l'administration et de l'industrie. Jusque-là, les Gouvernements, pour assurer la consommation des produits du pays, avaient regardé la prohibition ou la surtaxe des produits étrangers comme le seul moyen à mettre en usage. M. Chaptal leur en indique un autre, et plus efficace, la supériorité des produits nationaux. Il avait posé, pour base des progrès de l'industrie, l'instruction de l'artiste; il pose, pour base du débit ou de la consommation, la supériorité relative des produits.

On sent que, sur toute cette matière, l'auteur pense et s'exprime en maître. On peut dire de son livre qu'il est également fait, et pour être médité par l'homme d'État, et pour être étudié par l'artiste; et c'est peut-être le premier livre dont on l'a pu dire; et tel devait être le prix de la science qui se consacrait au bonheur des hommes.

Le Rapport sur l'instruction publique touche à des questions d'un ordre plus élevé encore.

Trois époques principales marquent, parmi nous, l'histoire de l'instruction publique : les anciennes Universités; la loi de l'an IV; et l'Université nouvelle. Écrit en l'an IX, le Rapport de M. Chaptal n'embrasse que les deux premières époques.

Sous les rois des premières races, le clergé seul était dépositaire des connaissances; la noblesse ne savait pas écrire sous Charlemagne; et le peuple ne comptait pour rien.

l'auditoire, et premier hommage de l'admiration et de la douleur nationales, rendu à la mémoire sacrée de Lavoisier!

Ce long séjour que M. Chaptal venait de faire à Paris ne pouvait qu'avoir nui beaucoup à ses manufactures de Montpellier; d'ailleurs la direction des poudres et salpêtres n'avait plus un égal besoin de lui; et les événements eux-mêmes qui avaient amené ce besoin avaient changé: il profita donc de la réorganisation de l'École de Médecine, ou, comme on s'exprimait alors, de l'École de santé de Montpellier, pour y aller occuper la chaire de chimie. Presque aussitôt, ses cours furent repris avec un nouvel éclat; il eut bientôt réparé les dommages que son absence avait pu causer à ses fabriques; et cette fois il revint à Paris pour s'y établir définitivement, et y élever sa grande manufacture de produits chimiques, demeurée, pendant longtemps, une des plus belles de la capitale.

Peu après ce nouveau retour à Paris, l'Institut National qui, dès sa formation, se l'était associé à titre de correspondant, eut une place de membre titulaire à lui donner. Bayen mourut, emportant la réputation du chimiste de cette époque qui avait touché de plus près à la théorie de Lavoisier; et M. Chaptal eut l'honneur de lui succéder. Une circonstance remarquable, c'est qu'il eut pour concurrents, dans cette occasion, Baumé et Sage, qui, tous deux, avaient été membres de l'ancienne Académie des sciences; mais les services immenses et si récents de M. Chaptal étaient présents à tous les esprits, et il l'emporta.

Ce sont ces mêmes services, et la haute capacité qu'il avait montrée pour les affaires dans la direction des poudres et salpêtres, aux moments les plus difficiles, qui, quelque temps

après, le firent appeler au Conseil d'État. Un jeune Général, couvert de palmes conquises sur les deux terres les plus célèbres de l'Europe et de l'Afrique, venait de donner une nouvelle forme à l'État. Son esprit perçant, son tact sûr, savaient découvrir, en tout genre, les hommes les plus capables. D'ailleurs, à cette première époque de sa carrière, il aimait l'éclat des sciences; supériorité réelle qui avait survécu à tant d'autres supériorités factices; et si, plus tard, il l'aima moins, c'est qu'il sentit que, précisément à cause de sa réalité même, cette supériorité-là était du très-petit nombre de celles qui ne dépendaient pas de lui.

Deux grands travaux signalent le passage de M. Chaptal au Conseil d'État: le premier, sur le perfectionnement des arts chimiques en France; le second, sur l'organisation de l'instruction publique.

Jusqu'au commencement de ce siècle, les Français n'ont tenu que le second rang parmi les peuples manufacturiers de l'Europe; cependant la nature avait tout préparé pour faire de la France la patrie des arts. D'où vient donc cette longue infériorité de l'industrie chez nos ancêtres? M. Chaptal en voit deux causes principales: le préjugé qui, classant les fabriques parmi les métiers abjects, en détournait les talents et les capitaux; et le mauvais système d'administration pour qui les fabriques n'étaient qu'une source d'impôts, et non ce qu'elles sont en effet, une des bases fondamentales de la prospérité publique.

Or, de ces deux causes, la première, au moment où l'auteur écrivait, en 1800, avait disparu; la seconde est, par sa nature, une question de tous les temps.

A l'époque dont nous parlons, un gouvernement nouveau

Enfin, parurent ces anciennes et fameuses Universités qui eurent pour système (1), l'instruction confiée aux prêtres; pour devise, le respect de l'autorité, que cette autorité fût Aristote ou Descartes; et pour terme de leur long règne, l'esprit philosophique du XVIIIe siècle.

La loi de l'an IV est cet esprit philosophique porté dans les écoles.

Profitant des travaux successifs de l'Assemblée constituante, de l'Assemblée législative, de la Convention nationale, méditant surtout cette admirable loi de l'an IV (2), base de tout ce qui a été fait jusqu'ici de décidément utile pour l'instruction publique, M. Chaptal pénètre plus avant encore dans le détail, dans le mécanisme de l'enseignement; et, sous ce rapport du moins, son ouvrage devient, à son tour, digne d'être médité par le législateur et le philosophe.

Cette facilité pour le travail, cette raison élevée, ce coup d'œil pratique, ne pouvaient manquer de frapper le Premier Consul. Aussi, quelques mois après son entrée au Conseil d'État, M. Chaptal était-il ministre de l'intérieur.

Ce ministère, réunissant alors les manufactures, le commerce, l'agriculture, les beaux-arts, l'instruction publique, semblait fait pour lui. Du moment où il l'occupa, tout y reçut une impulsion nouvelle. Dix années de troubles inté-

---

(1) Sinon exclusif, du moins dominant.

(2) Présentée par M. Daunou. « C'est, osons l'avouer, dit M. Chaptal lui-« même, la Convention nationale qui a posé, sans restriction, la base de « l'instruction, telle qu'elle existe aujourd'hui (1801). »

rieurs avaient tout compromis; tout fut réparé ou créé par M. Chaptal. Les manufactures et le commerce n'avaient pas eu de ministre dont les vues fussent plus étendues, depuis Colbert.

Il rétablit les chambres de commerce, ces moyens d'une correspondance éclairée, continue, entre le ministre et le commerçant. Au système des ports francs, ces anciens priviléges de certaines villes, il substitua le système des entrepôts, seul compatible avec la liberté nouvelle du commerce.

Démêlant ce grand principe, que les encouragements du commerce doivent surtout être donnés en vue de l'industrie nationale, il établit des primes d'exportation pour les produits de cette industrie.

Il fit plus; il fit une chose digne d'être à jamais imitée par ses successeurs; il envoya des négociants instruits dans tous les pays, pour y faire connaître les produits français, et leur ouvrir partout des débouchés nouveaux.

Il institua les conseils des manufactures. A Paris, il consacrait un jour de chaque semaine à visiter les fabriques, les ateliers; à y distribuer des secours à l'ouvrier, des encouragements à l'artiste; à y porter, à y maintenir les bonnes méthodes.

Dans ses voyages avec le Premier Consul, il le conduisait dans les principaux ateliers : se fait-on une idée de l'effet que devaient produire de telles visites? Là, M. Chaptal observait tout; il corrigeait les mauvais procédés; il indiquait les bons. Dans une de ces visites, l'ouvrier auquel il expliquait un procédé nouveau, ne parvenait pas à l'exécuter; aussitôt

M. Chaptal quitte son habit de ministre, et exécute lui-même l'opération. Il y a un art d'enflammer les hommes; à l'enthousiasme des ouvriers, à la satisfaction du Premier Consul, on put voir jusqu'à quel point M. Chaptal possédait cet art.

A l'exemple de Colbert qui enrichit la France de la draperie fine, en y appelant Van-Robais, de la bonneterie par les métiers, en y appelant Hindret, il fit venir d'Angleterre les artistes les plus habiles dans l'art, alors nouveau, d'opérer, par des mécaniques, la filature de la laine et la fabrication des draps.

Enfin, une société nationale se forma pour l'encouragement des arts et de l'industrie. M. Chaptal en fut le premier président; et, réélu depuis chaque année, il a conservé cette honorable présidence tant qu'il a vécu.

La première école des arts et métiers qu'ait eue la France, lui vient de M. Chaptal. Par ses soins, le Conservatoire des arts et métiers, l'École de médecine de Paris, celle de Montpellier, reçurent de riches accroissements et une organisation meilleure. Le Musée d'histoire naturelle de Paris, ce premier établissement du monde, en son genre, voyait une grande partie de son jardin occupée par un sol stérile : bientôt de grands travaux renouvellent ce sol; la culture s'en empare; et la reconnaissance publique y attache le nom de M. Chaptal, en l'associant ainsi à celui de Buffon. A côté des *allées de Buffon* sont les *carrés-Chaptal*.

Ce nom s'attache encore à trois objets d'un ordre monumental.

La rivière de l'Ourcq fut détournée, et ses eaux con-

duites à Paris par un canal de vingt lieues. Le Louvre vit achever une de ses ailes, et commencer l'autre. Les quais qui bordent la Seine furent repris et continués dans toute leur étendue.

En même temps qu'il faisait ces grandes choses pour l'embellissement de la capitale, il en faisait d'autres qui assurent à sa mémoire les bénédictions du peuple.

Il créait un immense dépôt de blé, pour que le pauvre eût toujours du pain. Il rétablissait les sœurs hospitalières. Une idée sublime lui inspirait la création de cet hospice de la Maternité où la femme pauvre reçoit les secours de l'art, au moment où elle les réclame au titre le plus sacré, au titre de mère. Enfin, il instituait le Conseil général des hospices, qui a tout changé dans l'économie de ces grands asiles; vue de l'homme d'État qui fait le bien en grand, et qui sait que ce bien n'est fait qu'à demi, tant que des institutions protectrices n'en garantissent pas la durée.

Je laisse à regret cette partie de l'histoire de M. Chaptal; on sait jusqu'à quel point furent portés ses soins délicats, sa prévoyance active pour les malheurs des hommes de lettres, des savants, des artistes. C'est de la réunion de toutes ces choses, monuments de la philanthropie de son âme, non moins que de l'étendue de son génie, que s'est formé le caractère particulier de son ministère; mais, ce qui en constitue, si je puis ainsi dire, l'esprit, le système, c'est d'avoir placé dans chaque branche même de son administration, les éléments et les garanties de ses progrès.

Veut-il assurer la prospérité du commerce? il rétablit les chambres de commerce; la prospérité de l'industrie? il crée les

conseils des manufactures (1); veut-il assurer aux hôpitaux toutes les améliorations possibles? il institue le Conseil général des hospices : multipliant ainsi les forces pour le progrès du bien, et rendant ce progrès indépendant, jusqu'à un certain point, de l'oubli du pouvoir et de ses erreurs.

M. Chaptal passa du ministère au Sénat; et le Sénat lui-même le nomma bientôt un de ses dignitaires. Pour tout ce qui tenait aux arts, au commerce, aux manufactures, l'Empereur avait en lui une confiance entière; et cette confiance ne fit que s'accroître quand il eut quitté le ministère.

Tant que Napoléon a régné, il est demeuré, auprès de lui, le représentant, de fait, de l'industrie française; c'était comme un engagement de plus de ne perdre aucune occasion de rappeler au Chef de l'État tout ce qui pouvait tendre au bonheur de la nation. En 1806, le Sénat décrète l'érection d'un monument au vainqueur d'Austerlitz; et M. Chaptal lui adresse ces paroles qui semblent dictées par l'âme de Sully : « Quelques générations se sont à peine écoulées, lui dit-il, et « l'herbe couvre cette colonne élevée dans les plaines d'Ivry, « *à la mémoire d'un monarque vainqueur des discordes ci-* « *viles et des guerres étrangères;* sa statue ne frappe plus nos « regards au sein de nos cités, tandis que le vœu qu'il forma

---

(1) Il est permis de regretter qu'il n'ait pas songé dès lors, et qu'on n'ait pas songé depuis, à établir des *Chambres d'agriculture*, appelées, et à donner leur avis sur les projets de lois relatifs à l'agriculture, et à provoquer elles-mêmes toutes les dispositions législatives qui leur paraîtraient nécessaires.

« pour le laboureur, restera éternellement gravé dans le cœur « reconnaissant du peuple français. »

Rendu aux sciences, M. Chaptal s'occupa d'un ouvrage qu'il méditait depuis longtemps, et qui devait être, en quelque sorte, le complément de la plupart de ceux qu'il avait publiés jusque-là. Cet ouvrage est sa *Chimie appliquée aux arts*.

Tout art dépend d'une science; mais il en est séparé d'abord par un intervalle immense; et de conduire l'art jusqu'à la science, ou, réciproquement, la science jusqu'à l'art, est, en tout genre, un des pas les plus difficiles et les plus lents que fasse l'esprit humain.

C'est aussi le pas le plus grand que puisse faire un art quelconque; car ce n'est que de ce moment qu'il a des principes rationnels, c'est-à-dire une théorie.

Déjà Bergman, Berthollet (1) avaient essayé de ramener à des lois constantes les phénomènes de la teinture; ce que ces grands chimistes avaient tenté pour un art en particulier, M. Chaptal osa l'entreprendre pour tous les arts qui dépendent de la chimie.

Son ouvrage peut être regardé comme le premier essai d'une *théorie générale des arts chimiques;* il a eu le double effet de porter dans les ateliers les lumières de la science, et de produire aux yeux des savants, les faits que découvre la pratique journalière des artistes; et, au fond, l'un de ces deux effets n'était guère moins important que l'autre.

---

(1) Et, avant eux, Dufay, Hellot, Macquer.

Et tandis que cet ouvrage répand un jour nouveau sur tous les arts qui dérivent de la chimie, des Traités spéciaux portent une lumière plus particulière, plus vive, sur quelques-uns d'entre eux.

M. Chaptal publie son Traité sur l'*art de la teinture du coton en rouge ;* il avait déjà publié, depuis quelque temps, son Traité sur l'*art de faire le vin.*

Pour la France, la récolte des vins est, après celle des céréales, la plus importante ; et cependant, à l'époque où l'auteur a écrit son livre, l'art dont il s'agit était loin d'avoir atteint à sa perfection.

C'est qu'en effet, cette perfection à laquelle, même aujourd'hui, cet art n'a point encore atteint, ne peut venir que de la chimie. C'est à la chimie à faire connaître les lois de la fermentation ; à démêler les effets divers du sol, du climat, de l'exposition, de la culture ; à découvrir les causes de l'altération des vins ; en un mot, à diriger, à maîtriser toutes les opérations de l'œnologie, et à les ramener à des principes fixes et généraux.

Il est peu d'ouvrages, parmi tous ceux-là même que je viens de citer et dont la haute utilité est si évidente, qui aient été d'une utilité plus immédiate et plus effective ; il en est peu qui offrent plus d'intérêt, car la science n'est jamais plus sûre d'intéresser que lorsqu'elle s'applique aux phénomènes qui nous sont les plus familiers, et que l'habitude nous conduit à voir sous des points de vue si différents du point de vue scientifique ; et certainement il n'en est aucun qui montre, avec plus d'évidence, jusqu'à quel point la chimie se prête aux besoins les plus généraux, aux arts les plus communs de la société.

Ces ouvrages dans lesquels M. Chaptal tentait de ramener

ainsi tous les arts chimiques à leur théorie, c'est-à-dire à la science qui seule donne la théorie, ou qui, à parler plus strictement encore, est cette théorie même, ces ouvrages parurent de 1807 à 1808.

En 1810, Napoléon crée un Conseil supérieur des manufactures et du commerce; et M. Chaptal est aussitôt nommé membre de ce Conseil. On était à l'une des époques, tout à la fois les plus remarquables pour l'industrie nationale, et les plus critiques pour le commerce français.

D'un côté, l'Angleterre régnait sur les mers; de l'autre, Napoléon dominait sur le continent. Alors s'établit le système continental, et, pour la France, le problème fut de tirer de son propre sol, à force de génie et d'industrie, tous ces mêmes produits qu'elle tirait auparavant de ses colonies.

On essaya d'extraire l'indigo du pastel; on vit se développer l'art nouveau d'extraire le sucre de la betterave. Jamais les efforts de l'industrie française n'avaient eu des résultats plus vastes, et dont l'influence sur l'Europe, sur le monde, fût plus profonde; et c'est M. Chaptal qui a été l'âme de ces efforts.

Son nom s'associe encore aux derniers événements de l'Empire. En 1814, lorsque cet Empire tombe, il est envoyé à Lyon, en qualité de Commissaire extraordinaire. Lorsqu'en 1815, l'Empire se relève pour un moment, il est nommé Directeur général de l'agriculture, du commerce et de l'industrie.

Oublié par le pouvoir, pendant les premières années de la Restauration, il consacre ce temps à produire son grand ouvrage sur l'*Industrie française,* l'œuvre la plus éminemment nationale qui fût encore sortie de ses mains, et le plus beau monument qu'il ait laissé de son ministère.

La France n'avait aucun ouvrage qui lui présentât, réunis dans leur ensemble, tous les éléments de ses richesses. On avait commencé, sous Louis XIV, à demander aux Intendants des descriptions détaillées de leurs provinces. Il s'agissait de se former enfin des idées exactes sur le pays, sur sa population, sur ses terres, sur son industrie, sur son commerce. Mais ce premier essai d'une statistique générale de la France ne donna que des résultats très-imparfaits, parce que d'abord, on n'assujettit point les *Mémoires* des Intendants à un plan uniforme, et dont les éléments fussent, par conséquent, comparables, et que, d'ailleurs, les procédés sûrs, les méthodes précises de rechercher et de constater les faits, manquaient encore.

En 1800, à peine M. Chaptal était-il arrivé au ministère qu'il avait conçu le grand projet d'une nouvelle statistique générale de la France. Ce beau travail, commencé par lui, fut continué par ses successeurs jusqu'en 1812. On termina, en moins de quatre ans, la statistique de plusieurs départements; on publia celle de quelques-uns; celle de tous les autres fut plus ou moins avancée. On acquit ainsi des notions précieuses sur les produits, sur les revenus, sur les échanges, en un mot, sur tout ce qui constitue la richesse de la nation.

Sans doute que cet ouvrage de M. Chaptal laisse apercevoir de nombreuses, de grandes lacunes, et dans ses détails et dans son ensemble; mais il a été le premier en son genre; mais, tout incomplet qu'il est, il a ouvert une route nouvelle; et, j'ajoute, la seule route qui puisse conduire à fonder enfin sur les faits la science de l'économie publique.

A considérer l'industrie d'une nation sous un point de vue général, trois branches principales la constituent : l'agriculture, les manufactures et le commerce. L'objet que s'est pro-

posé l'auteur, du moins pour la France, est de suivre le développement de chacune de ces trois branches depuis 1789 jusqu'à 1819, c'est-à-dire pendant une période de trente années.

Or, pendant ces trente années, l'agriculture, les manufactures, le commerce, tout, en France, a pris une direction nouvelle; tout a changé de face. Il fallait constater les progrès successifs de ce changement, en assigner les causes, en apprécier les effets et les conséquences; et c'est ce que l'auteur a fait.

Ainsi, le commerce maritime français, né sous Colbert, atteint son plus haut point de prospérité en 1789. Dès lors, une guerre de vingt ans rompt toutes les relations commerciales de la France, et le commerce intérieur reçoit, à son tour, un développement jusque-là inconnu. Enfin, la paix renaît, et, avec elle, le commerce maritime; et M. Chaptal marque à ce commerce les routes nouvelles qui doivent le conduire, non, comme on l'a cru d'abord, à rétablir ce qui existait jadis, car tout depuis a changé, mais à conquérir un état nouveau de prospérité et de grandeur, fondé sur ces changements mêmes.

De son côté, l'agriculture s'est enrichie de méthodes nouvelles, les plus importantes, les plus fécondes. La seule doctrine des *assolements* finira par doubler le revenu des terres. L'importation des mérinos a déjà doublé la valeur des laines et des bestiaux. La culture de la pomme de terre est devenue le complément de la culture des céréales; celle des prairies artificielles a permis de multiplier le bétail qui, nulle part encore, n'est assez nombreux; enfin, la culture de la betterave est venue prouver à la France qu'elle pourrait

tirer de son propre sol, dès qu'elle le voudrait, toute sa provision de sucre.

Mais l'industrie des manufactures a été portée plus loin encore. Grâce aux lumières de la chimie, elle a imité les nombreux tissus de coton et de laine, jusqu'alors l'apanage exclusif de l'Inde et de l'Angleterre; elle a composé tous les acides; elle a extrait la soude du sel marin; elle a formé l'alun, les couperoses, le sel ammoniac, par la combinaison directe de leurs principes constituants; elle a imaginé des procédés nouveaux pour le blanchîment des toiles, pour le raffinage du salpêtre, pour le tannage des peaux, pour le chauffage, pour l'éclairage, etc.

Et le tableau de ces progrès étonnants n'est pas ce qui frappe le plus dans l'ouvrage de M. Chaptal; ce sont les rapports (1) qui subordonnent tous ces progrès entre eux; c'est le lien qui unit entre elles toutes les branches de l'industrie (2); c'est le caractère d'unité de cette industrie; c'est surtout cette masse de faits, pour la première fois rassemblés dans ce livre, et sur lesquels on voit s'appuyer et se mouvoir, en quelque sorte, tous les rouages du mécanisme social.

On a reproché, plus d'une fois, aux principes de l'économie politique, de n'être que de simples résultats abstraits

---

(1) Rapports dont la théorie a été si clairement démontrée par M. de Tracy : *Traité d'économie politique.*

(2) D'où il suit que les trois branches dont elle se compose, l'agriculture, les manufactures et le commerce, doivent toujours être considérées d'une vue d'ensemble par l'homme d'État, et que le véritable nom du *ministère* dont elles dépendent, est celui de *Ministère de l'industrie.*

de théories fines et compliquées; ces résultats prennent dans l'ouvrage de M. Chaptal, et à côté des faits, une sorte de réalité matérielle, un corps.

Et ceci même sera l'un des effets les plus importants de cet ouvrage, c'est qu'il aura fait sentir avec une force toute nouvelle, la nécessité de lier, d'appliquer enfin, l'une à l'autre, l'économie politique et la statistique : l'économie politique, sans la statistique qui lui donne les faits, n'étant qu'une science de pure spéculation; et la statistique, sans l'économie politique qui lui donne les principes, n'étant qu'une science morte.

Il y a, dans toute science, une partie abstraite, et une partie appliquée; et c'est cette partie appliquée qui manquera toujours à l'économie politique, tant qu'elle ne se liera point à la statistique.

C'est donc désormais de leur réunion, c'est de leur jonction, seules, que dépendent leurs véritables progrès; et c'est de ces progrès seuls que dépend, à son tour, la prospérité publique. Grand fait qui lie la prospérité des hommes aux progrès mêmes de la vérité et de la raison; idée consolante, s'il en fut jamais, car, comme l'a dit un immortel philosophe, Condorcet, « les progrès de la raison sont la seule chose, dans l'homme, « qui n'ait point de bornes, et la connaissance de la vérité, « la seule qui puisse être éternelle. »

A cet ouvrage sur l'*Industrie française,* publié en 1819, M. Chaptal fit succéder sa *Chimie appliquée à l'agriculture,* qui parut en 1823.

Déjà, et dans un ouvrage où brillent des vues profondes, un des plus grands chimistes de l'Angleterre et du siècle, Davy, avait jeté les premières bases de l'application de la

chimie à l'agriculture. M. Chaptal, dans un ouvrage méthodique et clair, a étendu ces bases; aux lumières propres de la chimie, il a joint celles de la physiologie végétale, deux sciences qui, réunies, constitueraient, en effet, la théorie de l'agriculture.

On lit, avec un vif intérêt, dans ce livre, tout ce qui se rapporte à la doctrine des assolements, à la culture des prairies artificielles, à la multiplication des bestiaux; ces trois grands faits sur lesquels repose toute l'agriculture moderne.

On y lit, avec un intérêt plus vif encore, ce qui concerne la fabrication du sucre de betterave; cet art que l'auteur a si puissamment concouru à populariser en France.

M. Chaptal y montre que cet art, lorsqu'il aura pris toute son extension, en se liant aux exploitations rurales qu'il enrichira, fournira, chaque année, et *sans nuire à la production d'un seul grain de froment,* un fourrage précieux pour la nourriture de plusieurs milliers de bœufs; qu'il fournira, chaque hiver, du travail pour plusieurs milliers d'hommes; et qu'il dotera la France d'un revenu annuel de plus de quatre-vingts millions.

Hâtons-nous d'ajouter que tous ces grands résultats, prédits par M. Chaptal, sont presque réalisés de nos jours, et ne peuvent manquer de l'être entièrement dans quelques années, pourvu que le Gouvernement conserve une protection éclairée à cette industrie naissante.

Cet ouvrage sur la *Chimie appliquée à l'agriculture*, dernier ouvrage général produit par M. Chaptal, forme, en quelque sorte, le complément de sa vie scientifique.

Il avait été appelé, en 1818, à la Chambre des Pairs. Là, entouré de toute la considération qu'assurent un nom célèbre et de grands services, il parlait rarement, ne parlait que sur les matières qu'il avait longtemps étudiées, ne parlait sur une question que pour l'éclaircir; et sa parole respectée produisait toujours une impression profonde.

Depuis lors, on l'a vu constamment partager son temps entre la Chambre des Pairs, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, le Conseil général des hospices, et cette Académie, aux séances de laquelle nul ne porta jamais ni plus d'assiduité, ni plus d'intérêt, et dont les travaux, tous consacrés aux progrès des sciences, l'ont occupé jusqu'à sa dernière heure.

M. Chaptal avait un esprit étendu et dégagé de toute illusion, un jugement sûr, une raison droite et élevée, un cœur plein des affections les plus bienveillantes.

Dans ses écrits, se font remarquer partout une capacité d'un ordre supérieur; des vues nettes; un style noble, élégant, mais de cette noblesse et de cette élégance que comportent les matières sérieuses, et dont la juste limite est elle-même une difficulté de plus; car, comme l'a dit Fontenelle, « ce qui ne doit être embelli que jusqu'à une certaine mesure « précise, est ce qui coûte le plus à embellir. »

M. Chaptal est mort le 29 juillet 1832. Au milieu des souffrances les plus cruelles, son esprit, resté libre, s'occupait encore, et avec une sérénité admirable, de ces sciences auxquelles il avait consacré sa vie, et que nul n'était plus en droit que lui de regarder comme la véritable source de tout ce qui peut fonder le bonheur des hommes.

L'Antiquité ne nous a transmis rien de plus mémorable que les belles morts de quelques-uns de ses philosophes. Et cependant, quelque chose de plus élevé encore naît, pour la philosophie moderne, de cette contemplation, que l'Antiquité n'a pas eue, des progrès sans cesse croissants de l'esprit humain ; contemplation sublime qui consola Condorcet, mourant de la mort de Socrate, et qui a répandu un caractère si particulier de grandeur sur les derniers moments de Chaptal et de Cuvier.

LISTE DES OUVRAGES DE M. CHAPTAL.

Conspectus physiologicus de fontibus differentiarum inter homines, relative ad scientias. in-4°. Monspelii, 1776.

TABLEAU ANALYTIQUE DU COURS DE CHIMIE fait à Montpellier. Montpellier, 1 vol. in-8°, 1783.

Observations générales sur l'histoire naturelle des diocèses d'Alais et d'Uzès. Recueil des Act. de la Soc. Roy. des. Sc. de Montpellier, 1784.

Observations sur la cristallisation de l'Huile de Vitriol. Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris, 1784.

Observations sur la décomposition de l'Acide Nitreux par le Phosphore. Journ. de physiq. T. XXVI, 1785.

Observations sur l'Acide Carbonique fourni par la fermentation des raisins, et sur l'Acide Acéteux qui résulte de sa combinaison avec l'eau. Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris, 1786.

Observations sur l'Acide Muriatique oxygéné. Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris, 1787.

Observations sur quelques avantages qu'on peut retirer des terres ocreuses avec les moyens de les convertir en brun rouge, et d'en former des Pouzzolanes propres à remplacer avec économie les étrangères et les nationales. In-4°. Paris, 1787.

Mémoire sur les Vésicules Séminales. Journ. de physiq. T. XXX, 1787.

Observations sur la manière de former l'Alun par la combinaison directe de ses principes constituants. Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris. 1788.

Sur l'influence de l'air et de la lumière dans la végétation des Sels. Journ. de phys. T. XXXV, 1788.

Observations sur la distillation des Vins dans la province de Languedoc. Recueil des Act. de la Soc. roy. des Sc. de Montpellier, 1788.

Observations sur les moyens de fabriquer de bonnes poteries à Montpellier, et sur un vernis qu'on peut employer pour les enduire. Ann. de chimie, T. II, 1789.

Observations sur quelques phénomènes que présente la combustion du Soufre. Ibid. 1789.

Observations sur les caves et le fromage de Roquefort. Ibid. T. IV, 1789.

Observations générales sur l'agriculture considérée dans ses rapports avec la prospérité de la France. Feuille d'agriculture, (*Introduction*) 1790.

Éléments de chimie. Montpellier, 3 vol. in-8°, 1790. Cet ouvrage a eu 4 édit. Les trois dernières sont de Paris, de 1796 à 1803.

Sur un nouveau procédé pour le raffinage du salpêtre. Journ. de physiq. T. XLV, 1794.

Instruction sur la manière d'extraire le goudron et autres principes résineux du pin. Journ. des arts et manufact. T. Ier, 1795.

Traité des salpêtres et goudrons, 1 vol. in-8°. Montpellier, 1796.

Vues générales sur la formation du Salpêtre et sur l'établissement des Nitrières artificielles. Ann. de chimie. T. XX. 1797.

Observations sur le savon de laine et sur ses usages dans les arts. Mém. de l'Institut, T. Ier (1re classe), 1798. Ann. de chimie. T. XXI, 1797.

Analyse comparée des quatre principales sortes d'alun connues dans le commerce, et observations sur la nature et sur leur usage. Ann. de chimie, T. XXII, 1797.

Tableau des principaux sels terreux et substances pierreuses. Paris. 1798.

Observations sur les deux procédés employés pour la fabrication du verdet, vert-de-gris, etc. Mém. de l'Inst. (1re classe). T. Ier, 1798.

Observations sur les sucs de quelques végétaux et sur la manière dont le carbone circule dans le vegétal et s'y dépose pour servir à la nutrition. Mém. de l'Inst. (1re classe), T. Ier, 1798.

Observations sur la nécessité et les moyens de cultiver la barille, ou soude en France. Ann. de chimie. T. XXVI. 1798.

Observations sur les différences qui existent entre l'acide acéteux et l'acide acétique. Ann. de chim. T. XXVIII, 1798.

Observations chimiques de l'épiderme. Ann. de chimie. T. XXVI, 1798.

Considérations chimiques sur l'usage des oxydes de fer dans la teinture du coton. Mém. de l'Inst. T. III, 1801, Ann. de chim. T. XXVI, 1798.

Observations sur la fabrication du vert-de-gris. Mém. de l'Int. T. II, 1799. Ann. de chimie. T. XXV, 1798.

Considérations chimiques sur l'effet des mordants dans la teinture en rouge de coton. Mém. de l'Inst. T. II, 1799.

Observations chimiques sur la couleur jaune qu'on extrait des végétaux. Mém. de l'Inst. T. II, 1799.

Mémoire sur la manière dont on fertilise les montagnes dans les Cévennes. Mém. de la Soc. d'Agr. de la Seine. Ier vol. 1800.

Notice sur une nouvelle méthode de blanchir le coton. Journ. de physiq. T. LI, 1800.

Essai sur le perfectionnement des arts chimiques en France. Paris, 1800.

Vues générales sur l'action des terres dans la végétation. Mém. de la Soc. cent. d'agriculture. Vol. IV, 1801.

Art de faire, gouverner et perfectionner les vins. Paris, 1801. La 2e édition est intitulée : Art de faire le vin. Paris, 1819.

Essai sur le blanchiment. 1 vol. in-8°. Paris, 1801.

Observations chimiques sur l'art du dégraisseur, etc. Mém. de l'Institut, T. VI, 1806.

Chimie appliquée aux arts. 4 vol. in-8°. Paris, 1807.

Art de la teinture du coton en rouge. Paris, 1807.

Principes chimiques sur l'art du teinturier dégraisseur. Paris, 1808.

Observations sur la distillation des vins. Mém. de l'Inst. T. IX, 1809.

Note sur quelques couleurs trouvées à Pompéia. Mém. de l'Inst. T. IX. 1809.

Compte rendu à S. M. l'empereur et roi sur la fabrication du sucre de betterave. Ann. de l'agr. fr. vol. XLVIII, 1811.

Recherches sur la peinture encaustique des anciens. Ann. de chimie. T. XCIII, 1815.

Mémoire sur le sucre de betterave. Mém. de l'Acad. des Sc. T. Ier, 1818.

De l'industrie française. 2 vol. in-8°, Paris, 1819.

M. Chaptal était *Grand-Croix de l'Ordre de la Légion d'honneur, Comte, Chevalier de l'ordre de Saint-Michel, etc.* Il était membre de la *Société royale de Londres*, etc., etc.

MÉMOIRES

DE

L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT DE FRANCE.

PREMIER MÉMOIRE

SUR

LA STRUCTURE ET LES ANOMALIES DE LA FLEUR

DES RÉSÉDACÉES.

PAR M. AUGUSTE DE SAINT-HILAIRE.

§ 1er.

Considérations générales.

IL y a déjà longtemps qu'un des physiologistes les plus habiles de notre âge, M. Mirbel, a fait sentir combien l'organisation végétale a peu de fixité. Elle est tellement mobile que, cédant sans peine à telles ou telles influences, les diverses parties de la fleur se modifient, se transforment et retournent à la nature de la feuille proprement dite, dont elles n'étaient qu'une simple déviation ; elle est tellement mobile qu'on peut voir, dans certains genres, un ordre d'organes prendre la place qu'un autre ordre occupe chez un genre voisin, ou, si on l'aime mieux, que l'on voit un organe remplir, dans plusieurs plantes, des fonctions qui ailleurs ont été départies à

un organe différent. Une famille commune dans nos climats, celle des Résédacées, va me fournir une preuve évidente des derniers faits que je viens d'avancer.

Pendant longtemps, les *Reseda* furent décrits d'une manière tellement imparfaite que, si le *Reseda odorata,* cultivé dans tous les jardins, n'avait familiarisé avec les formes propres à ce genre de plantes, le botaniste, avec le seul secours des livres, n'aurait pu sans doute parvenir à déterminer les espèces communes dans nos campagnes. Qui en effet aurait retrouvé dans le *Reseda Phyteuma,* où les parties sont si faciles à distinguer, ce calice dont deux divisions s'ouvrent davantage pour favoriser le pétale supérieur, ce même pétale mellifère et gibbeux à la base, et enfin cette glande unique soudée avec la base des pétales, caractères que les maîtres de la science, les Linné et les Jussieu, attribuent au genre *Reseda* (1)? Ces hommes illustres ont tant fait pour elle, qu'on ne doit pas s'étonner qu'il leur ait échappé un petit nombre d'inadvertances; et nous, qu'ils ont formés, nous, qu'ils ont placés si loin dans la carrière, nous avons eu, il faut le dire, bien peu de mérite, lorsque, revenant sur leurs pas, nous avons découvert, dans la marche qu'ils ont suivie, quelques légères erreurs.

Les modernes ont mieux saisi que Linné et Jussieu l'organisation apparente des fleurs du *Reseda,* et l'élève qui, dans ses herborisations, se servira du savant ouvrage de MM. de Candolle et Duby sur les plantes de la France, reconnaîtra sans

---

(1) Linn. gen. ed. Schreb. 326. — Juss. Gen. 245.

peine le genre dont il s'agit ici et ses diverses espèces. M. Jules de Tristan a publié sur les affinités des *Reseda* un mémoire éminemment philosophique et extrêmement remarquable pour l'époque où il parut; ces plantes ont été, pour MM. Hooker et Lindley, le sujet d'une hypothèse très-ingénieuse, et enfin l'illustre Robert Brown a cru devoir réfuter l'opinion des savants auteurs. Quelques traits cependant doivent encore être signalés, et surtout il reste à expliquer, dans tout son ensemble, la structure intime des fleurs qui nous occupent.

C'est cette tâche que je vais remplir, et, pour me faire mieux comprendre, je commencerai par décrire rapidement les caractères des verticilles floraux du *Reseda Phyteuma,* tels qu'ils se présentent à une observation superficielle.

§ 2.

Description succincte de la fleur du Reseda Phyteuma.

L'inflorescence, comme celle de tout le genre, est indéfinie (1). Dans la préfloraison, deux des divisions du calice sont extérieures, comme le dit M. Roeper, du genre tout entier (2); les pétales sont valvaires, et, ainsi que l'a avancé Brown, ils ne couvrent point les étamines qui restent droites (3). La fleur est oblique, c'est-à-dire que son axe, non-seulement n'est

---

(1) Voyez les *Observations de M. Roeper sur l'inflorescence des fleurs, dans les* Mélanges *de M. Seringe.*

(2) Roeper *Balsam.* 51.

(3) R. Brown *Observations Oudney.* 25.

point vertical, comme cela arrive ordinairement, mais encore n'est pas même horizontal, et qu'il forme avec le sol un angle d'environ 45 degrés. Le calice est sexpartite, à divisions étalées, écartées les unes des autres, linéaires-spatulées. La corolle se compose de six pétales alternes avec les divisions du calice et fort inégaux. Les deux pétales supérieurs sont semblables, réguliers, ovales-cunéiformes, très-obtus, concaves, et présentent sur leur dos un appendice tripartite dont les divisions latérales sont multipartites, digitées, et l'intermédiaire filiforme; les deux pétales latéraux sont plus petits, irréguliers, et leur appendice dorsal est simplement digité ou quelquefois à deux divisions, dont l'une digitée et l'autre simple; enfin les deux pétales inférieurs, irréguliers, plus petits que les autres, presque avortés, ne portent qu'un appendice simple et linéaire. Les organes sexuels semblent tous placés sur le sommet d'un gynophore oblique qui supérieurement s'épanche à son sommet en une glande, disque ou nectaire semi circulaire, velu et horizontal. Les étamines sont au nombre de onze à vingt et une, inclinées, du moins avant la fécondation, et portent des anthères biloculaires et introrses; l'ovaire est oblong, trigone, terminé par 3 têtes à peu près coniques, dont chacune, à son sommet, porte un stigmate. La cavité de l'ovaire est unique, et l'on y voit 3 placentas pariétaux, linéaires, chargés de nombreux ovules suspendus. Telle est, du moins en apparence, la fleur du *Reseda Phyteuma,* et, à quelques nuances près, celle d'un grand nombre d'autres espèces.

§ 3.

Des pétales.

Je ne reviendrai pas sur le calice, qui ne présente rien de particulier, du moins pour le but que je me propose (1). Les pétales, plus remarquables, offrent dans leur moitié supérieure deux parties distinctes: celle obtuse et concave qui se porte en avant, et l'appendice dorsal. Mais en général *lorsqu'une partie se détache latéralement de quelque organe appartenant au système* (2) *appendiculaire de la fleur, je crois que l'on peut soupçonner qu'il y a soudure depuis l'axe jusqu'au point où les deux parties deviennent libres et distinctes.* Guidé par cette espèce de loi, je cherche à découvrir l'origine de l'appendice, et, à un jour favorable, je vois qu'il se prolonge jusque sur la base du pétale en un onglet linéaire intimement soudé avec ce dernier, qui est beaucoup plus large que lui. On sent que, quand deux organes sont soudés, leurs limites ne sauraient se distinguer, comme lorsqu'il n'existe qu'une simple application; mais, s'il y a de l'obscurité pour les limites de l'onglet de l'appendice dorsal du *Reseda Phyteuma*, dans une autre espèce, le *Reseda lutea*, on reconnaît

---

(1) Je ferai cependant observer que le support central, incliné sur le calice, contracte, dans plus d'une espèce, adhérence avec la partie inférieure de cette enveloppe. Dans le genre *Ochradenus* (Delile), où la corolle manque, le calice est même en partie soudé avec le nectaire.

(2) Cette distinction excellente des systèmes appendiculaire et axile a été faite par M. Turpin dans son *Essai d'une iconographie*.

très-exactement les bords de l'onglet de l'appendice, lorsqu'on expose le pétale à une lumière convenable; et l'on voit que ce dernier onglet, dessiné d'une manière tranchée, est linéaire-cunéiforme et traversé par trois nervures qui se ramifient dans la partie libre. Il est donc clair que le pétale du *Reseda* n'est point un corps unique projetant un simple appendice, mais qu'il est formé de deux parties : l'une extérieure plus pétaloïde, composée d'une lame libre et d'un onglet soudé; l'autre intérieure, concave, squamiforme, d'une consistance plus épaisse que l'autre.

Si à cet égard il pouvait rester quelques doutes, ils seraient bientôt levés par l'inspection de la corolle du *Reseda alba*. Les pétales de cette plante, en effet, semblables à tous les pétales possibles pour la forme et la consistance, n'offrent qu'un corps parfaitement simple, sans duplicature ni appendice. Pour ne parler que des supérieurs, ils sont dans leur ensemble, oblongs-cunéiformes, fort obtus, analogues à ceux des Caryophyllées; ils se composent d'un onglet concave qui s'élargit graduellement, et d'une lame continue, trilobée au sommet; enfin leur substance, fort transparente, est traversée par des nervures qui, au nombre de trois à la base de l'onglet, se ramifient bientôt en formant l'éventail. La lame 3-lobée des pétales du *Reseda alba* est évidemment l'appendice dorsal et 3-partite des *Reseda Phyteuma*, *odorata*, *lutea*, etc.; l'onglet libre, cunéiforme des premiers est semblable à celui que je vois soudé dans les seconds; enfin je trouve dans le *Reseda alba* la disposition de nervures que j'avais observée dans l'onglet soudé et le prétendu appendice du *Reseda lutea*. Les pétales du *Reseda alba,* semblables, comme je l'ai dit, à tous les pétales possibles, se retrouvent donc dans les autres

Reseda ; mais chez ceux-ci ils sont en partie soudés avec un second pétale plus intérieur qu'on ne voit point chez le *Reseda alba,* et ainsi, *dans le plus grand nombre de* Reseda, *il existe deux verticilles de pétales opposés l'un à l'autre.*

A présent que j'ai dévoilé la véritable organisation des pétales des *Reseda,* on demandera peut-être que je fasse connaître quelle a été sur ces parties l'opinion des principaux auteurs. Linné et Jussieu s'expriment d'une manière fort vague, et paraissent considérer comme un pétale simple, concave, à la base, le pétale double du *Reseda ;* cependant la vérité ne leur avait pas entièrement échappé, car il est évident qu'ils regardaient la portion divisée comme la continuation de celle qui lui est inférieure. Ainsi que ces illustres auteurs, un moderne qui a dignement suivi leurs traces, M. de Candolle (1), ne voit non plus qu'un corps simple dans les pétales du *Reseda;* il ne distingue même ni duplicature ni appendice, et il se contente de dire que l'onglet est squamiforme et la lame profondément divisée. Le savant et ingénieux Lindley, consultant les apparences, déclare que le limbe divisé du pétale n'est que l'appendice extérieur d'un corps unique ; mais il ne donne à ce sujet à peu près aucune explication (2). M. Brown au contraire entre dans des détails fort étendus (3), et je crois qu'il est de mon devoir de soumettre à un examen attentif l'opinion d'un observateur dont l'autorité doit être d'un si grand poids.

---

(1) *Bot. gall.* I. p. 66.

(2) *Collect.* XXII.

(3) *Obs. Oudney.* 24.

M. Robert Brown ayant examiné dans le jeune bouton les pétales supérieurs du *Reseda odorata*, a reconnu que leur onglet extrêmement court était terminé par un lobe plus opaque et beaucoup plus long que les latéraux, et comme il n'a trouvé sur ces mêmes pétales aucune trace de la duplicature intérieure, il en conclut que les pétales sont de leur nature parfaitement simples, composés d'une pièce unique, et que leur duplicature intérieure n'est qu'une expansion latérale développée pendant l'accroissement de la corolle. J'ai soumis au microscope le pétale supérieur du *Reseda Phyteuma* pris dans le bouton naissant, et j'ai observé des faits absolument analogues à ceux qu'a signalés l'auteur des *Observations sur les plantes d'Oudney*. Le pétale naissant est semi-orbiculaire, à trois pointes, deux latérales larges, entières, fort courtes, et l'intermédiaire plusieurs fois plus longue que les latérales; toute la pièce est parfaitement simple, sans aucun appendice ni duplicature, et elle se compose d'un tissu cellulaire beaucoup plus complétement organisé au sommet qu'à la base, ce qui explique parfaitement l'opacité observée par Brown dans la division moyenne. Lorsque les divisions latérales du pétale, vues au microscope, commencent à se denticuler, on n'aperçoit encore aucune trace de duplicature. Mais bientôt les denticules se découvrent à la simple loupe, et alors j'ai cru voir deux petits points transparents à la base même du pétale. Dans le bouton encore un peu plus développé, on trouve les dents des divisions latérales plus profondes, et j'ai remarqué, toujours au point d'insertion du pétale, une sorte de ligne glanduleuse verte qui paraît comme bilobée. Enfin, quand le bouton est plus avancé encore, des lanières se manifestent à la place des dents, et l'on voit, à la partie infé-

rieure du pétale, une petite saillie horizontale continue avec la surface qui lui est inférieure et qui paraît extrêmement glanduleuse; saillie qui dès lors ne saurait être prise pour autre chose que pour le sommet de la duplicature entière.

Je crois avoir démontré précédemment que le pétale développé du *Reseda* est double; cependant il n'en est pas moins vrai qu'à l'époque où M. Brown et moi nous avons commencé à l'observer dans le bouton naissant, il est parfaitement simple, comme l'a avancé l'observateur anglais. Mais qu'en doit-on conclure? C'est, ce me semble, que le pétale n'est pas encore entièrement formé. On trouverait déjà une preuve de cette assertion dans l'extrême brièveté de l'onglet, alors bien des fois plus court que la division moyenne qui, au contraire, se trouve moins longue dans l'état de développement parfait. Le tissu cellulaire de cette partie moyenne très-jeune est, d'après mes observations, conformes à celles de Brown, plus parfaitement organisé que celui de la base de l'onglet, et par conséquent ce dernier tissu est plus récent; au-dessous de lui il doit s'en organiser d'autres; les premiers linéaments du pétale intérieur se montrent à la base de la partie simple du pétale développée la première, alors le tissu des deux pétales commence à se développer à la fois; le sommet du pétale interne est soulevé peu à peu, comme la partie inférieure de notre ongle s'élève à mesure qu'il s'allonge, et d'autres extensions s'opèrent en tous sens. Il est à remarquer que la division intermédiaire où le tissu s'est le plus promptement organisé, est celle qui participe le moins au développement général, et qui reste le plus stationnaire; de très-longue qu'elle était relativement aux autres parties, elle devient définitivement plus courte, et il est vraisemblable que si nos organes

2.

nous permettaient de disséquer des boutons plus jeunes que ceux qui ont été étudiés par M. Brown et par moi, nous n'y trouverions d'abord que cette partie moyenne (1).

Si, de tout ce que j'ai dit sur les pétales du *Reseda*, il résulte que je ne puis adopter entièrement l'opinion de ce botaniste célèbre, il n'en est pas moins vrai que je suis assez heureux pour trouver la sanction d'une partie de la mienne dans ses observations. On a vu, en effet, qu'il considérait, ainsi que moi, comme la continuation du même organe, toute la partie qui s'étend au dehors, depuis l'extrémité des prétendus appendices extérieurs jusqu'au point où le pétale naît du réceptacle, et il achève de démontrer cette assertion, en signalant dans une espèce qu'il croit nouvelle, son *Reseda propinqua*, un pétale parfaitement simple et sans appendice interne chez lequel la lame 3-fide se continue, et sans nulle déviation, jusqu'au réceptacle, ainsi que je l'ai vu dans le *Reseda alba*, et qu'on peut l'observer dans la plupart des plantes.

Au reste, si tant d'auteurs se sont, suivant moi, mépris sur la véritable nature de la corolle du *Reseda*, il en est un pourtant qui l'avait pressentie. M. Jules de Tristan dit, à la vérité comme M. Lindley (2), que le pétale des *Reseda se compose*

---

(1) Dans ce que je dis ici des développements du pétale du *Reseda alba*, l'on trouve, ce me semble, une preuve évidente des belles doctrines que M. Dunal expose, dans son cours, sur l'accroissement des végétaux.

(2) *Mémoire sur les affinités du genre* Reseda, dans les *Annales du Muséum*, Vol. XVIII.

d'un appendice pétaloïde et lacéré, inséré sur le dos d'une écaille glanduleuse...; mais il ajoute d'une manière dubitative qu'on pourrait considérer *la fleur des* Reseda *et des Passiflores comme garnie de trois enveloppes, une caliciforme, une pétaloïde, une glanduleuse...; les deux intérieures cohérentes.*

Quoi qu'il en soit de la différence d'opinion qui divise les auteurs, on pourrait, si cela était nécessaire, en tirer encore une induction en faveur de la vérité. Pour les uns, le pétale s'étend au dehors depuis le sommet des appendices jusqu'à la base de l'onglet; pour les autres, il s'étend du sommet de l'écaille intérieure au point d'insertion; donc, par cela seul, il serait vraisemblable qu'il y a ici deux corps, quand d'ailleurs je n'aurais pas démontré ce fait de la manière, ce me semble, la plus évidente.

§ 4.

Des deux verticilles (1) *qui précèdent immédiatement le pistil.*

Si, après avoir examiné les pétales du *Reseda Phyteuma,* je passe au support épais et oblique qui semble, au premier abord, porter à son sommet les organes sexuels, et qui, du

(1) Je n'ai pas besoin de dire que, pour moi comme pour d'autres botanistes modernes, le verticille n'est autre chose qu'une spirale dont les parties sont extrêmement rapprochées.

côté supérieur, s'épanche en un disque orbiculaire, je reconnais bientôt qu'ici encore il y a illusion. Le sommet du support n'est point plane; il est creusé et forme une espèce de godet; au fond du godet s'élève l'ovaire qui, à sa base, est rétréci en manière de toupie, et si ce dernier semble, au premier abord, naître comme les étamines, au sommet d'un gynophore plane, c'est que sa partie inférieure est resserrée et cachée entre les bords du godet au fond duquel elle est plongée (1). Cependant l'espace creusé ne s'étend pas tout à fait jusqu'au fond de ce que j'appelle le support; une partie non creusée s'élève un tant soit peu au-dessus du niveau du calice, et par conséquent tout l'ensemble du support se compose de deux parties distinctes, l'une inférieure très-courte et pleine portant l'ovaire, l'autre supérieure et creuse chargée des étamines. La partie inférieure, prolongement du pédicelle, appartient au système axile ou caulinaire, et peut par conséquent être appelée *gynophore*, puisque l'on est convenu de donner ce dernier nom à tout prolongement intrafloral de la partie qui représente la tige. Mais il est bien évident que la partie creuse qui forme la coupe ou le godet, et qui surmonte le véritable gynophore, ne doit point être considérée comme une portion de celui-ci; en effet, formant un verticille autour de l'ovaire, elle appartient comme tous les verticilles floraux au

(1) Le calice du *Larbrea* resserré de la même manière autour de son ovaire, a fait croire autrefois que, dans ce genre, l'insertion était hypogyne. (Voyez mon *premier Mémoire sur le placenta central libre, p.* 81; ou les *Mémoires du Muséum,* vol. II, *p.* 268.)

système appendiculaire, et point par conséquent au système axile.

Il s'agit de rechercher actuellement quelle peut être la nature de ce godet. Les étamines qu'il a à son sommet ne sont point continues avec sa surface extérieure; il existe un intervalle entre celle-ci et la base des filaments anthérifères, et par conséquent il est clair que le godet se compose de deux couches, l'une intérieure qui se continue dans les étamines, et l'autre soudée avec elle, tout à fait extérieure. Des coupes longitudinales faites dans le godet entre les filets des étamines laissent facilement distinguer les deux couches à la différence de la couleur qui est plus verte dans la couche extérieure. C'est celle-ci qui, s'épanchant du côté supérieur, le côté qui regarde le sommet de l'épi, produit le corps horizontal semi-circulaire qu'on a appelé nectaire ou disque, et dont j'ai déjà parlé. Il est à remarquer que ce disque est alterne avec les deux pétales supérieurs, comme le rang de pétales simple ou double alterne avec les divisions du calice. Or, l'alternance est la position naturelle des parties d'un verticille floral relativement aux parties du verticille supérieur ou inférieur (1); d'un autre côté, *lorsque, dans une fleur, deux verticilles sont composés d'un nombre égal de parties alternes, on peut, je crois, conclure que s'il existe un troisième verticille formé de parties encore alternantes, mais moindres en nombre que celles des verticilles complets, ce troisième verticille manque par avortement d'autant de pièces qu'il lui en faudrait pour arriver au nombre des deux autres verticilles,*

---

(1) Brown, *Prod.* 558. — Dunal, *Cons. fleurs.* 128.

et par le moyen de l'alternance, on retrouve facilement la place qu'eussent occupée les pièces avortées (1). Ici donc où nous avons un godet dont le bord entier, dans une grande partie de sa circonférence, s'étend sur un point en une sorte d'écaille alterne avec deux pétales, je dois dire que cinq autres écailles manquent par avortement à l'extrémité du bord entier, puisqu'il existe entre les pétales cinq intervalles qui ne sont point remplis. Mais le disque horizontal et semi-circulaire ne constitue pas toute l'écaille; ce disque libre tient à une portion du godet, et par conséquent il n'est que le limbe libre d'une écaille qui doit commencer dès la base de la coupe elle-même. Si les cinq disques qui manquent existaient, il est clair qu'ils ne seraient, comme celui qui s'est développé, que le prolongement d'autant de portions de la couche extérieure de la coupe. Celle-ci, par conséquent, se compose réellement de six écailles soudées entre elles, alternes avec les pétales, et dont le limbe, développé dans une seule, avorte chez les autres (2).

---

(1) Comme le nombre cinq est le vrai type des fleurs dicotylédones, un seul verticille quinaire suffit pour faire retrouver par l'alternance la symétrie d'une plante de cette vaste classe. Ainsi le calice à cinq parties des Polygalées nous a conduits, M. Moquin et moi, à découvrir la véritable composition de la fleur des Polygalées. C'est aussi par le moyen de l'alternance que le savant et ingénieux M. Roeper est parvenu à expliquer les singularités de la Balsamine.

(2) M. Jules de Tristan a parfaitement vu dans le *Reseda sesamoides* la partie soudée de l'écaille et son limbe étalé; mais il en a fait deux corps distincts, et a décrit le limbe comme une écaille, et la portion soudée comme une plaque glanduleuse située au-dessous de l'écaille sur le support.

Ce n'est point, au reste, le raisonnement seul qui démontre cette vérité; elle est encore prouvée par l'observation. En effet, dans le *Reseda canescens,* les cinq écailles soudées inférieurement se développent en un limbe étalé et à cinq lobes inégaux qui entourent tous les *stipes* qui sont opposés aux cinq divisions calicinales, par conséquent alternes avec les pétales, et qu'on distingue parfaitement après la chute de la corolle.

A présent que nous connaissons la couche extérieure de la coupe ou godet central de la fleur du *Reseda Phyteuma,* examinons ce que peut être la couche intérieure qui porte les étamines. Je vois les faisceaux de fibres qui passent dans les filets, partant du pédicelle, traverser d'abord la couche intérieure de la coupe; par conséquent cette couche intérieure se compose des bases soudées entre elles des filaments des étamines, et ainsi le verticille staminal ne commence pas au point où les étamines deviennent libres, mais à la base même de la coupe.

Résumant tout ce qui précède sur la coupe ou godet central, je dois donc dire *qu'elle se compose de deux verticilles soudés l'un sur l'autre, l'extérieur composé de cinq écailles également soudées entre elles et alternes avec les pétales, l'intérieur formé de la base soudée des étamines réellement monadelphes.*

Si l'on pouvait à cet égard conserver quelques doutes, ils seraient encore facilement levés par l'inspection de la fleur du *Reseda alba.* Dans cette plante, en effet, on n'aperçoit nullement l'apparence d'un support commun, chargé à la fois des étamines et de l'ovaire; on voit simplement que, dans le tiers de leur longueur, les filets des étamines sont soudés entre eux, et dans une grande partie de la surface soudée,

chaque filet se dessine à l'extérieur et à l'intérieur. Là il est bien clair que les filets sont monadelphes (1), et par conséquent il ne paraîtra point singulier que dans le *Reseda Phyteuma* et autres espèces il y ait aussi au-dessous de la partie libre des filaments une partie soudée et monadelphe.

J'ai dit que les filaments du *Reseda alba* se dessinaient sur une grande partie du godet qu'ils forment par leur soudure; c'est assez faire entendre qu'ils ne se distinguent point sur une certaine portion de la surface de ce même godet. En effet, avec la base des trois étamines supérieures adhère une écaille libre au sommet, qui, dans sa partie adhérente, se montre en relief sur le godet, fait voir qu'elle est elliptique, et enfin ne se confond avec le godet que tout à fait à sa base. Il est ici de la dernière évidence qu'il y a deux verticilles, l'un complet et intérieur, composé des étamines soudées à la base; et l'autre extérieur et très-incomplet, composé d'une écaille superposée soudée avec le verticille extérieur; or, ce sont deux verticilles analogues que j'ai signalés dans le *Reseda Phyteuma.*

L'écaille unique du *Reseda alba* est alterne avec les deux pétales supérieurs; si le verticille que cette écaille indique

---

(1) M. Jules de Tristan avait reconnu (*Mem. Res. in Ann. Mus. XVIII,* 399) que les étamines du *Reseda alba* étaient soudées; mais il les considérait comme polyadelphes, sans doute parce qu'il avait étudié des fleurs altérées par la compression. Serait-ce d'après l'assertion de ce botaniste que M. de Candolle avance que les étamines des *Reseda* sont quelquefois polyadelphes (*Bot. gall.* II. 66)? Je suis loin de dire qu'aucun *Reseda* n'ait des étamines soudées en plusieurs faisceaux, mais je n'en ai point observé de telles dans les espèces que j'ai étudiées.

était complet, il entourerait entièrement les étamines; d'après la loi de l'alternance, il serait composé de cinq écailles, puisque la corolle est formée de cinq pétales, et, en supposant que ces cinq écailles soudées sur les filets des étamines comme celle qui existe, fussent encore soudées entre elles par leur base, nous aurions autour du godet des étamines un godet extérieur adhérent, ainsi que cela a réellement lieu dans les *Reseda Phyteuma* et *odorata*. Il y a plus encore. Si je fais une coupe dans l'androphore du *Reseda alba*, à l'endroit où l'écaille solitaire est soudée avec lui, j'y trouve nécessairement deux couches, l'une appartenant à l'écaille, et l'autre aux étamines; or, à quelque point que je fasse des coupes dans le godet central du *Reseda Phyteuma,* j'y retrouve deux couches analogues; par conséquent je dois dire que, dans tout son pourtour, ce godet se compose des mêmes corps. D'après tant de motifs, j'ai donc pu soutenir que dans les *Reseda odorata, Phyteuma, luteola,* etc., *la couche extérieure du côté central est composée d'autant d'écailles soudées qu'il existe de pétales, mais qu'une seule a le limbe développé.*

On pourrait même croire que ce n'est pas seulement le limbe d'une écaille qui se développe, et que celui en apparence unique se compose des limbes soudés de plusieurs écailles; car dans le *Reseda lutea,* par exemple, ce limbe, en apparence unique, environne plus de la moitié du support; j'ai trouvé une fleur de *Reseda luteola* où il en entourait les deux tiers, et enfin, dans le *Reseda odorata,* des ondulations et des lignes transparentes sembleraient indiquer obscurément dans l'ensemble du limbe la portion qui seule appartiendrait à l'écaille supérieure.

Si à présent je compare le verticille, tel qu'il est, des écailles, nectaires ou disques placés entre les pétales et les étamines des *Reseda Phyteuma* ou *odorata* avec le même verticille dans le *Reseda alba,* je dirai que, chez les premiers, le verticille dont il s'agit est réellement complet et composé de six écailles dans cinq ou du moins quelques-unes desquelles le limbe est avorté, et que, chez le *Reseda alba,* quatre écailles sont entièrement avortées et une seule développée d'une manière parfaite.

Je croirais superflu de m'étendre sur les descriptions plus ou moins vagues, plus ou moins superficielles, qui ont été faites du support des *Reseda* (1); mais il est une objection qui pourrait être faite, et que je dois prévenir. Si la couche intérieure du godet central est réellement formée, peut-on me dire, de la base soudée des filaments, comment se fait-il que ces filaments soient articulés à l'endroit où cette soudure cesserait, et qui semble être le point où l'étamine commence? Mais il est telles plantes où des étamines parfaitement libres ont cependant une articulation dans la longueur de leurs filets : que ces filets se soudent jusqu'à l'articulation, et alors on verra ce qui a lieu dans l'androphore soudé du *Reseda Phyteuma.*

Le godet formé par les étamines n'est pas aussi creux dans

---

(1) « Souvent, dit M. Dunal, dans son important ouvrage sur les *organes de la fleur*, p. 98, le développement du pédoncule a été confondu avec le disque inférieur glanduleux, surtout quand celui-ci le recouvre ou s'élève de sa surface. » C'est ce qui est arrivé pour le *Reseda,* et de plus on y a confondu encore la base soudée des étamines.

toutes les espèces que dans le *Reseda Phyteuma;* on peut même dire qu'il est à peine sensible dans le *lutea.* On conçoit très-bien qu'un gynophore qui n'est qu'un réceptacle ou un axe prolongé puisse porter les pétales à sa base et les organes sexuels à son sommet. Mais, dans la plante qui nous occupe, il n'en est réellement pas ainsi. L'écaille n'est point bornée à sa partie saillante et horizontale, comme on l'a vu par l'exemple du *Reseda alba,* cette partie saillante n'est que le limbe de l'écaille, et son onglet, si je puis m'exprimer ainsi, est soudé avec le tube des étamines. Donc, dans le *Reseda lutea,* le verticille des écailles et la base du verticille staminal plus intérieur doivent être soudés sur le gynophore central en deux couches superposées. Cela est si vrai que des coupes faites dans l'ensemble du support m'ont montré deux couches extérieures et au milieu le gynophore.

Je ne chercherai pas à faire connaître toutes les nuances de détail, mais je ne dois point négliger une anomalie fort remarquable qu'offre la fleur du *Reseda luteola.* On se rappellera que, dans les autres espèces, l'écaille ou nectaire des auteurs, ou, pour parler plus exactement, le limbe de l'écaille entièrement développée, alterne, suivant la loi générale, avec le verticille plus extérieur, celui des parties de la corolle. Dans le *Reseda luteola,* au contraire, l'écaille est opposée à l'un des pétales. Mais tout le monde sait que cette espèce s'écarte des *Reseda Phyteuma, odorata, lutea,* par le nombre quaternaire de la plupart de ses verticilles; et sans doute, avant même de se livrer à aucun examen, on sera déjà tenté de soupçonner que l'anomalie que je viens de signaler a quelque coïncidence avec la suppression des parties de la fleur. Les *Reseda alba, glauca et propinqua* rattachent le

genre dont ils font partie au type véritable des dicotylédones, puisqu'ils ont cinq pétales ou un calice quinquepartite. Or, il est une loi qui veut que *dans toute fleur pentapétale et irrégulière, penchée ou supposée telle, le pétale dissemblable regarde toujours le sol ou soit opposé à la bractée* (1). Le *Reseda alba* en particulier a, par une conséquence de cette loi, deux pétales supérieurs, deux intermédiaires et un cinquième inférieur; les *Reseda Phyteuma, odorata*, etc., caractérisés par le nombre six, offrent deux pétales supérieurs, deux intermédiaires et deux inférieurs. Voyons à présent ce qui a pu être supprimé dans la fleur du *Reseda luteola* pour l'éloigner du type. Cette fleur présente un pétale supérieur plus grand, deux latéraux, un inférieur; par conséquent elle forme une croix droite, et il n'y a eu de changement qu'au pétale supérieur, puisque les autres sont à la même place que dans le *Reseda alba*. Le calice du *Reseda luteola* est alterne avec la corolle, comme dans les autres espèces; mais les branches d'une croix droite ne sauraient alterner qu'avec celles d'une croix oblique, ou, si l'on veut, d'un X. Supposons qu'artificiellement on retranche dans le *Reseda alba* celle des divisions calicinales qui alterne avec les deux

---

(1) Cette loi se trouve exprimée dans cette phrase d'un profond botaniste, M. R. Brown : « Chez les familles où la division de la fleur est quinaire, le rapport des enveloppes florales avec l'axe de l'épi consiste en ce que le cinquième segment du calice est postérieur ou supérieur, et le cinquième pétale antérieur ou inférieur (*Obs. Oudn.* 31). » M. Brown cite avec raison une exception à cette règle, la famille des Légumineuses; mais je ferai observer que, par une autre exception très-remarquable, le *Trifolium resupinatum* et les *Clitoria* offrent un retour vers la règle générale.

grands pétales supérieurs, alors on aura véritablement cet X; les deux pétales supérieurs alterneront ensemble avec les divisions calicinales, et, si ces deux pétales étaient soudés, on aurait exactement la fleur du *Reseda luteola*, sans que pour cela les quatre divisions calicinales restantes, les deux pétales intermédiaires et l'inférieur aient changé de place. *Les deux verticilles extérieurs du* Reseda luteola *peuvent par conséquent être considérés comme réduits au nombre quaternaire par la suppression de la division calicinale supérieure et la soudure des deux grands pétales aussi supérieurs.*

C'est déjà beaucoup, sans doute, que l'explication que je viens de donner ait pour elle la comparaison et le raisonnement; mais elle est encore puissamment fortifiée par l'observation elle-même. En effet, tandis que des intervalles à peu près égaux séparent inférieurement les divisions du calice du *Reseda luteola*, un intervalle vide, beaucoup plus large que les autres, existe supérieurement entre deux des divisions, et indique clairement qu'à cette place il y a eu suppression d'une des lanières. La soudure des deux pétales supérieurs en un seul a aussi quelques faits en sa faveur. Dans le pétale supérieur du *Reseda luteola* on remarque deux grosses nervures au lieu des trois qui se voient dans l'*alba* (1). La lame est variable; mais je l'ai vue 5-fide, ce qui indique la soudure

(1) Je ne prends point ici pour terme de comparaison le *Reseda odorata*, parce que l'épaisseur du pétale interne soudé ne permet pas de bien distinguer sa nervation de l'onglet du pétale extérieur. Cette nervation n'est pas non plus bien claire dans le *Reseda Phyteuma*.

des deux lames 3-fides ordinaires chez les deux pétales supérieurs; ou bien je l'ai vue 2-partite à divisions souvent 3-fides, ce qui démontre plus évidemment encore le même genre de soudure.

De tout ce qui précède il résulte que *dans la fleur-type du Reseda les additions ont lieu à la partie inférieure, et les suppressions à la partie supérieure.*

§ 5.

Du verticille staminal considéré isolément et dans ses rapports avec les pétales.

Jusqu'à présent je n'ai étudié, dans le verticille staminal, que ses relations avec le gynophore et le verticille des écailles; pour en donner une connaissance complète, je vais à présent le considérer isolément et dans ses rapports avec les pétales.

Les étamines des *Reseda,* plus ou moins nombreuses, sont droites dans le bouton; elles s'inclinent ensuite, du moins dans un grand nombre d'espèces, puis elles se redressent successivement, à mesure que tour à tour elles laissent échapper le pollen. On pourrait être tenté d'expliquer ce phénomène en disant que, dans une fleur placée à peu près verticalement, comme celle du *Reseda,* c'est-à-dire dont l'ouverture a le plan perpendiculaire à l'horizon, il est naturel que le poids de l'anthère entraîne le filet, et le force à se courber, mais que ce poids se trouvant diminué par l'émission du pollen, le filet doit reprendre sa position droite. Une telle explication, comme on va le voir, ne serait pas admissible. En effet, j'ai trouvé des fleurs de *Reseda Phyteuma* qui, par

je ne sais quelles circonstances, avaient perdu leur situation habituelle, et dont l'ouverture était devenue parallèle au sol; il est clair que si l'inclinaison des étamines était le résultat du poids des anthères, cette inclinaison se serait encore dirigée vers le sol dans la position accidentelle que je viens de dépeindre. Mais il n'en était pas ainsi; la ligne d'inclinaison avait cessé d'être verticale par rapport à la surface de la terre; elle était restée la même relativement aux pétales, et, de même que l'ouverture de la fleur, ou, si l'on veut, son plan transversal, elle était devenue parallèle à l'horizon. Il y a plus: si l'inclinaison des étamines était ici le résultat d'une force purement mécanique, les filets resteraient simplement pendants comme tous les corps inorganiques, qui, attirés vers le centre de la terre, sont retenus par un ou plusieurs points; mais dans les *Reseda Phyteuma* et *odorata* le filet, en se courbant, ne place point l'anthère dans une position verticale; il fait bien davantage; il la porte en dedans contre le calice, à peu près parallèlement à l'horizon, et, chez le *Reseda odorata,* ce même filet, après l'émission du pollen, va, sinon toujours, du moins quelquefois, se rejeter en arrière. On voit donc que les mouvements qui s'opèrent dans le filet de plusieurs Résédacées, et de toutes peut-être, ne sont point le résultat des lois ordinaires de la physique, mais ceux d'une force vitale qui échappe à nos moyens d'observation, et qui produit souvent des phénomènes extrêmement curieux dans le cours de la vie des plantes. C'est ainsi, par exemple, qu'après la chute de la corolle, les pédoncules du *Lierre terrestre* se courbent vers la terre, et que, par ce moyen, les calices versent, pour ainsi dire, les quatre por-

tions de fruit. C'est ainsi que, dans le *Davilla rugosa* (1), les grandes divisions du calice se ferment sur le jeune péricarpe, le laissent mûrir comme la graine dans une capsule, s'ouvrent pour le laisser échapper à sa maturité, et se referment ensuite (2).

Les étamines du *Reseda* ne forment qu'un verticille, à en juger du moins par le point où l'on peut clairement voir

(1) Poir. — Aug. de St-Hil. *Fl. Bras. mer.*, I. 16.

(2) J'ai écrit que la dispersion singulière des graines du *Momordica Elaterium L.* ne devait pas être assimilée aux phénomènes dont il est ici question, et qu'elle était le simple résultat d'une opération mécanique; mais un des physiologistes les plus spirituels de notre temps la croit produite par une irritabilité particulière. (Dutrochet, *nouv. rech. endosm.* 66.) Voici comment je m'exprime dans un travail purement botanique, dont le savant illustre que je viens de citer n'a sans doute pas eu connaissance : « L'ovaire « du *Momordica Elaterium* présente une sorte d'écorce verte sous laquelle « est une chair blanchâtre et assez ferme. Celle-ci, se fondant avec l'écorce « péricarpique par des dégradations insensibles, ne forme évidemment « qu'un même tout avec elle, et ce tout doit être l'enveloppe péricarpique « dont la chair blanchâtre forme le sarcocarpe. La cavité du péricarpe est « remplie par une pulpe encore plus pâle que la chair environnante, qui « ne se nuance point avec elle, et dont les limites sont bien tranchées. « Cette pulpe centrale.... formée par un tissu.... assez lâche, est traversée « longitudinalement par trois lames vasculeuses... qui s'étendent en rayon- « nant vers la circonférence.... Pendant la maturation du fruit les dif- « férentes parties de l'ovaire ne prennent point un accroissement égal. « L'enveloppe péricarpique, formée d'un tissu cellulaire compacte et en- « tremêlée de vaisseaux, n'est pas susceptible de la même distension que « la pulpe centrale, qui se compose d'un tissu assez lâche. Bientôt cette « pulpe est trop à l'étroit dans la cavité du péricarpe, et les ovules, en

leur insertion. Si quelques-unes paraissent rejetées en arrière, je crois cette apparence uniquement due à un extrême rapprochement, et je considère comme unique le cercle d'où elles partent.

Dans la plupart des espèces, les filaments sont trop nombreux et trop pressés pour qu'on puisse deviner quelle est leur position par rapport aux pétales; mais il est une espèce où l'obstacle dont il s'agit n'existe point, c'est le *Reseda alba,* qui déjà nous a dévoilé plusieurs mystères. Linné attribuait à cette plante 11 étamines pour caractère constant (1). J'en ai trouvé tantôt 11, tantôt 12 chez les fleurs nombreuses que j'ai étudiées au Jardin royal de Montpellier; et, dans les deux

---

« prenant de l'accroissement, augmentent encore la compression des par-« ties intérieures. A mesure que le fruit grossit, la pulpe centrale prend « une consistance gélatineuse, elle se désorganise, et elle se fond en eau « comme celle de la Bryone. Cependant le fruit devient tout à fait mûr; le « pédoncule qui est articulé avec lui s'en détache; un trou se forme à la « base du péricarpe, et la pulpe, ainsi que les graines comprimées si long-« temps dans l'enveloppe qui les enfermait, libres enfin, s'élancent avec « élasticité et jaillissent au loin. Cette explication est tellement vraie, que « si l'on coupe horizontalement un ovaire d'*Elaterium* longtemps même « avant sa maturité, l'on verra que la pulpe, déjà trop resserrée dans la ca-« vité péricarpique, tend à l'instant même à occuper un plus grand espace, « et s'élève en calotte convexe au-dessus du péricarpe. (*Mem. Cucurb.* 13-15, « ou dans les *Ann. mus. V.*)» Au reste, il s'en faut que le *Momord. Elaterium* soit la seule cucurbitacée où la pulpe centrale devienne liquide. Dans le *Bryonia dioica* elle se fond en eau trouble; elle devient également aqueuse dans le *Cucumis sativa;* une sorte de gelée la remplace dans le *Cucumis prophetarum.* (Voy. le mém. cité plus haut, p. 5, 8, 20, 21.)

(1) Lin. *Gen. ed. Schreb.*, I. 326.

cas, leur nombre n'est pas assez considérable pour cacher les positions relatives (1). Quand il existe douze étamines, elles sont tour à tour opposées aux pétales et alternent avec eux; mais on sent que si l'alternance et l'opposition s'étaient opérées d'une manière parfaitement régulière, il ne pourrait y avoir en tout que 10 étamines, puisque les pétales ne sont qu'au nombre de 5. Voici donc ce qui arrive. Entre tous les pétales on ne voit qu'une étamine; devant l'inférieur et les deux supérieurs il n'y en a non plus qu'une; mais on en trouve deux en face de chacun des deux pétales intermédiaires. Il n'y a rien à faire observer sur les huit étamines solitaires; quant aux quatre géminées, il est clair qu'elles occupent la place qu'une seule remplit devant les trois autres pétales, et, par conséquent, dans l'examen des rapports, elles ne doivent être comptées que pour une. Ainsi on peut dire que le *Reseda alba* offre tour à tour, comme un des principaux types, ou comme le type principal des dicotylédones, alternance et opposition dans les étamines, ou, si on l'aime mieux, un nombre d'étamines double de celui des pétales; et puisque les divers *Reseda* se rattachent aussi à l'*alba*, comme étant lui-même, en quelque sorte, du moins par les verticilles qui précèdent l'ovaire (*Androcée*, Roep. Dun.), le type du genre entier, on peut croire que toutes les

---

(1) Si le savant Achille Richard attribue au moins 14 étamines au *Reseda*, c'est que l'*alba* n'était certainement pas tombé entre ses mains. Ce que j'ai dit plus haut montre aussi suffisamment que les étamines ne sont point insérées au-dessous et à la base du disque, comme le dit le même auteur, au reste, tout à fait en passant.

Résédacées offrent réellement l'alternance et l'opposition plus ou moins marquées (1). Dans la disposition que je viens de faire observer dans les étamines du *Reseda alba*, on trouve, soit dit en passant, un exemple de ce phénomène curieux que MM. Dunal et Moquin ont fait connaître les premiers, et qu'ils ont appelé *dédoublement* ou chorise (2), phénomène dont le dernier de ces ingénieux botanistes et moi nous avons signalé l'existence dans les Polygalées (3).

J'ai dit plus haut que le *Reseda alba* ne présentait pas toujours 12 étamines, mais qu'il n'en avait souvent que 11. On croira peut-être que celle qui manque est l'une des deux qui se sont montrées en quelque sorte par excès devant les deux pétales intermédiaires; mais il n'en est pas ainsi. C'est du côté où la fleur est le moins développée que se manifeste l'avortement. L'étamine qui manque est celle qui, quand le nombre 12 est complet, se trouve opposée au pétale inférieur.

Il est encore un petit fait que je dois rapporter. On pour-

---

(1) Cette partie de mon mémoire a été communiquée à l'Institut dans l'été de 1831. Depuis cette époque l'exactitude des raisonnements que je fais ici m'a été démontrée par l'observation directe. En effet, j'ai constamment trouvé 10 étamines dans les fleurs nombreuses d'une variété de *Reseda alba*, que j'ai trouvée près de Maguelone en Languedoc, et qui se rapporte, je crois, au *Reseda undata* de Linné. M. de Candolle dit aussi (*Bot. gall.*), en parlant des Résédacées en général, qu'elles ont de 10 à 24 étamines.

(2) Dun. *Essai sur les Vacciniées.*—Moq. *Essai sur les dédoublements.*—Dun. *Cons. fleurs*, p. 32.

(3) *Premier Mémoire sur les Polygalées*, p. 49, ou dans les *Mém. du Muséum*, vol. XVII.

rait penser que, si quelques étamines ont plus de vigueur que les autres, ce sont les supérieures, puisque c'est du côté supérieur que la fleur est plus développée. Il n'en est cependant pas ainsi dans le *Reseda alba*, puisque les trois étamines placées du côté du sommet de l'épi sont plus grêles que les autres. Mais il est à observer que c'est sur la base de ces trois étamines que se développe la seule écaille nectarienne qui existe dans l'espèce dont il s'agit. Ici donc on retrouve une nouvelle application de cette loi des balancements, qu'un illustre zoologiste (1) a signalée dans le règne animal, et dont nous avons déjà retrouvé, M. Moquin et moi, l'application dans les Polygalées (2).

---

(1) M. Geoffroy-Saint-Hilaire.

(2) Voyez les *Mém. sur la famille des Polygalées*, dans les vol. XVIII et XIX des *Mém. du Muséum.*

RAPPORT

SUR

UN MÉMOIRE DE M. COSTE,

INTITULÉ :

RECHERCHES SUR LA GÉNÉRATION DES MAMMIFÈRES, DÉVELOPPEMENT DE LA BREBIS.

Commissaires : MM. Serres, Isidore Geoffroy-St-Hilaire, *et* Dutrochet, *Rapporteur.*

Le nouveau travail de M. Coste, dont nous sommes chargés de rendre compte à l'Académie, est la suite de celui qu'il a publié sur l'ovologie du Lapin; ici M. Coste a présenté l'ovologie de la Brebis.

L'œuf de la Brebis est un de ceux que l'on a le plus anciennement observés, car son étude remonte à Galien, qui a donné à ses enveloppes les noms qu'elles portent aujourd'hui. Il a nommé *chorion* l'enveloppe vasculeuse extérieure de l'œuf, *amnios* l'enveloppe sans vaisseaux qui entoure immédiatement le fœtus, et *allantoïde* la poche non vasculeuse qui reçoit l'urine. Les autres enveloppes fœtales lui ont échappé. La plupart des anatomistes modernes ont appliqué le nom de *chorion* à d'autres membranes non vasculeuses, et le nom

d'Allantoïde à une poche urinaire vasculeuse, en sorte qu'il existe dans cette partie de la science anatomique une confusion qui rend souvent difficile à comprendre les auteurs qui en ont traité. Cette confusion provient de ce qu'on n'est point parvenu à définir exactement les diverses enveloppes fœtales. Pour y arriver, il est indispensable de prendre l'œuf à son origine et d'en suivre les développements. C'est ce que plusieurs observateurs ont tenté de faire, et cela ordinairement dans le but de rechercher quels sont les premiers phénomènes de l'imprégnation. Ne devant étudier ici avec M. Coste que l'œuf des ruminants, nous nous bornerons à l'exposition des principales recherches dont cet œuf a été l'objet relativement à son origine et à ses premiers développements.

Chacun sait que le roi d'Angleterre Charles I[er], jaloux de contribuer à l'avancement des sciences, et curieux de s'instruire lui-même sur le mystère de la génération, abandonna à Harvey les cerfs et daims que recélait en grand nombre un de ses parcs royaux. Harvey immola beaucoup de femelles de ces animaux, soit à l'époque du rut, soit dans les premiers temps qui le suivent; il vit et fit voir à son royal disciple les phénomènes qu'il croyait faussement être les premiers effets de l'imprégnation. Le rut des biches et des daims femelles commence vers le 15 septembre et finit vers le 15 octobre. Pendant tout cet espace de temps, Harvey ne trouva rien dans l'utérus. Vers le 12 novembre, c'est-à-dire vingt jours après la cessation des accouplements, il trouva pour la première fois dans l'utérus le produit de la génération. Il se présentait sous la forme d'un sac allongé, étendu dans la cavité de l'utérus et dans ses deux cornes, et rempli d'un liquide aqueux. Ses parois étaient d'une telle ténuité qu'il ne

peut la comparer qu'à une toile d'araignée. Nous verrons tout à l'heure que le produit de la génération observé ici par Harvey était l'œuf déjà pourvu de sa constitution anatomique complète, et qui n'avait plus à acquérir que du développement. Les premiers rudiments du fœtus y existaient déjà et n'avaient point été aperçus.

Les nombreuses et pénibles recherches de Harvey sur l'origine et les premiers développements du fœtus des mammifères furent donc sans aucun résultat. On en doit dire autant des recherches que fit l'illustre Haller sur les premiers phénomènes de la gestation de la brebis (1). Ce n'est que le dixième jour après la conception et dans les deux jours suivants qu'il commença à apercevoir dans l'utérus un corps qu'il prit pour une simple *mucosité*. Le quinzième jour il y trouva une *autre mucosité* si tenace qu'on aurait pu la pelotonner, et qui ressemblait déjà à la membrane allantoïde. Le fœtus ne lui apparut que le dix-neuvième jour. Cependant Haller dit avoir fait ces recherches avec beaucoup de soin et en s'aidant du secours d'une loupe.

Découragés sans doute par l'inutilité de ces tentatives, les observateurs cessèrent de se livrer à ce genre de recherches. L'ovologie des quadrupèdes continua cependant à être étudiée, mais ce ne fut que sur des fœtus déjà développés ; en sorte que rien ne fut fait pour déterminer l'origine et la nature des diverses enveloppes fœtales chez les mammifères. Ce dernier problème de la science ovologique fut de nouveau soumis à l'étude en 1813 par l'un de nous (2), à la suite de ses recherches sur l'œuf des oiseaux. Il avait observé chez ce

---

(1) Physiologie, chap. *de la conception*, 26.

(2) Mémoires de la Société médicale d'émulation, tome VIII.

dernier le fait très-remarquable de l'enveloppement du poulet par une double membrane vasculaire formée par la plicature de la vessie ovo-urinaire en une double coiffe. Il avait découvert que cette double enveloppe vasculaire recevait exactement les mêmes vaisseaux que le placenta du fœtus des mammifères, c'est-à-dire les deux artères et la veine ombilicales. Il lui parut dès lors infiniment probable que le placenta simple ou multiple des fœtus des mammifères était une dépendance de la vessie ovo-urinaire, et que ce fœtus devait avoir, comme le poulet, une double enveloppe vasculaire formée par la plicature de cette même vessie ovo-urinaire. Dans le but de vérifier ce soupçon, il étudia le fœtus de la brebis dans les premiers temps de la gestation, et il ne tarda pas à acquérir la preuve que l'enveloppement de ce fœtus s'opérait comme l'enveloppement du poulet. Il vit les deux enveloppes vasculaires qui l'enveloppaient et qui appartenaient toutes les deux à la vessie ovo-urinaire ployée en double coiffe autour du fœtus. Il vit naître les nombreux placenta ou cotylédons par un développement en épaisseur du tissu de la plus extérieure de ces deux enveloppes, développement qui n'avait lieu qu'aux points de contact de la membrane vasculaire fœtale avec les éminences dont l'utérus de la brebis est parsemé. Il vit et il démontra la continuité du pédicule de la vésicule ombilicale avec l'intestin, fait jusqu'alors fortement controversé. Vint ensuite le travail plus étendu de feu M. Cuvier sur les œufs des quadrupèdes, dans lequel fut confirmée l'identité de structure de l'œuf des quadrupèdes et de l'œuf des oiseaux, telle que votre rapporteur l'avait établi avant lui (1); mais cet

---

(1) Le travail de M. G. Cuvier sur les œufs des quadrupèdes fut entrepris à l'occasion du mien sur l'œuf de la brebis. Comme la priorité à cet

illustre naturaliste ne reconnut point que le fœtus des ruminants est enveloppé, comme celui des oiseaux, par la *vessie ovo-urinaire* qui est très-distincte de son allantoïde; ce fut sans doute la confusion de ces deux objets différents, auxquels le même nom d'*allantoïde* était appliqué, qui fit qu'il

---

égard pourrait peut-être m'être contestée, je crois devoir reproduire ici la lettre dans laquelle cet illustre naturaliste reconnaît franchement mes droits à la découverte de la concordance qui existe entre la structure de l'œuf des oiseaux et celle de l'œuf des mammifères. Cette lettre, probablement très-ignorée, fut adressée par M. Cuvier à M. Montègre, rédacteur de la Gazette de santé; elle a été publiée dans le n° du 11 février 1816 de cette Gazette. La voici :

« Monsieur, j'ai fait un rapport à l'Institut sur la structure des œufs, telle que la développaient les observations contenues dans un mémoire présenté à la première classe par M. Dutrochet, et j'ai fait suivre ce rapport d'un mémoire sur les œufs des quadrupèdes en particulier d'après mes propres observations. Vous avez bien voulu rendre compte de ces deux écrits dans votre feuille, et j'en suis bien reconnaissant; mais vous avez oublié de faire remarquer ce que je disais expressément dans le second, qu'il n'était qu'une suite et un développement de ce que M. Dutrochet avait dit sur l'œuf de la brebis. Comme il pourrait résulter de cette omission, que l'on m'attribuerait des observations qui appartiennent à ce savant distingué, je vous prie de vouloir bien rétablir les faits. M. Dutrochet a constaté dans ce qu'il a dit de l'œuf de la brebis, les détails d'analogie que je n'ai fait que suivre dans l'œuf des autres quadrupèdes.

« Je vous prie d'agréer la haute considération avec laquelle j'ai l'honneur d'être, etc.,

« G. Cuvier, secrétaire perpétuel. »

Le 30 janvier 1816.

(*Note ajoutée au rapport depuis sa lecture à l'Académie, par M.* Dutrochet.)

ne reconnut point l'enveloppement dont il est ici question. Il vit, sur ce point, ce qui était connu de tous les anatomistes, savoir : que l'allantoïde n'occupe qu'un seul des côtés du fœtus, ce qui est vrai par rapport à l'*allantoïde* véritable. Il n'avait point vu ou reconnu l'existence de la vessie *ovo-urinaire* que l'un de nous avait vue accomplissant la plicature au moyen de laquelle elle enveloppe le fœtus de deux membranes vasculaires.

Les travaux que nous venons d'énumérer ne remontent pas, dans l'étude de l'œuf des ruminants, à une époque antérieure à celle où s'accomplit l'enveloppement du fœtus par sa vessie ovo-urinaire; il restait par conséquent à savoir ce qui se passe auparavant dans cet œuf. C'est ce que Baer a recherché (1). Cet auteur a très-bien observé l'œuf des mammifères, et notamment celui des ruminants, dans l'ovaire. Il a vu que l'œuf dans l'ovaire ou l'œuf ovarien est contenu dans le liquide qui remplit la vésicule de Graaf, vésicule qu'il considère comme un grand œuf qui en contient un plus petit. La vésicule de Graaf, ou le grand œuf, est, selon lui, analogue à l'œuf ovarien des oiseaux, et le petit œuf qu'il contient est analogue à la vésicule de Purkingé, qui est contenue dans l'œuf ovarien des oiseaux. La vésicule de Graaf est l'œuf par rapport à la mère; la vésicule de Purkingé, ou *vésicule du germe*, est l'œuf par rapport au fœtus qu'elle développe seule. C'est la vésicule de Purkingé des oiseaux qui, chez les mammifères, de-

---

(1) Lettre adressée en 1827 à l'Académie impériale de Pétersbourg, suivie d'un commentaire par Baer. Cette lettre, intitulée *de ovi mammalium et hominis genesi*, a été publiée en français par M. Breschet.

vient l'ovule. Ce dernier, observé dans l'ovaire, offre une *petite cavité intérieure* située dans la matière granuleuse, et une membrane externe; il passe avec cette membrane externe dans la trompe utérine et il s'y développe conjointement avec elle. Cette membrane extérieure de l'ovule, membrane qui est apportée par lui de l'ovaire, est appelée par Baer *membrane corticale;* il la considère comme l'analogue de la *membrane testacée* de l'œuf des oiseaux, et cela fort mal à propos, car cette dernière est produite par une sécrétion de l'oviducte. Au-dessous de cette membrane, l'œuf qui a commencé à se développer en grosseur dans l'utérus présente une seconde membrane qui paraît composée de granules, et à laquelle il donne le nom de *membrane vitellaire.* A partir de cette époque jusqu'à celle de l'apparition de l'embryon déjà pourvu de son allantoïde (*vessie ovo-urinaire*), Baer n'a point observé l'évolution de l'œuf de mammifère, il commence l'observation de cette évolution à l'époque que nous venons d'indiquer. Alors il a vu dans l'œuf de la truie et dans celui des femelles des ruminants, qu'il existait à chaque bout de l'œuf un prolongement tubuleux formé par sa membrane la plus externe; l'allantoïde (*vessie ovo-urinaire*) ne remplissait pas encore ces deux prolongements creux qui se dilataient en manière d'entonnoir vers chaque extrémité de l'*allantoïde* (*vessie ovo-urinaire*).

Là s'arrêtent les observations de Baer sur l'évolution de l'œuf des mammifères, et spécialement sur celui des ruminants. Rien ne manque à l'exactitude des faits observés par Baer, mais la théorie qu'il déduit de la coordination de ces faits est en partie erronée. Il est et il sera désormais évident pour tout anatomiste, et ainsi que l'ont établi MM. Prevost et

Dumas(1), que la vésicule de Graaf est la capsule de l'œuf des mammifères; cette capsule est l'analogue de la capsule ovarienne de l'œuf des oiseaux dont elle ne diffère qu'en cela seul que la vésicule de Graaf ou capsule ovarienne de l'œuf des mammifères contient un œuf flottant librement dans un liquide, tandis que la capsule ovarienne des oiseaux contient seulement un œuf libre dans sa cavité et sans aucun liquide. La matière granuleuse que contient l'ovule ou l'œuf ovarien des mammifères est l'analogue de la matière granuleuse jaune du vitellus des oiseaux. La membrane externe de l'œuf ovarien des mammifères, membrane que Baer nomme *membrane corticale*, est l'analogue de la membrane propre du vitellus des oiseaux; quant à la membrane que Baer nomme *vitellaire*, on ne peut se dispenser de reconnaître avec lui et avec Rathké son analogie avec la *membrane blasto-dermique* de l'œuf des oiseaux, puisque comme elle, elle devient plus tard le sac ou appendice intestinal nommé chez les mammifères *vésicule ombilicale*. L'œuf ovarien contenu dans la vésicule de Graaf étant reconnu pour le véritable œuf des mammifères, il devient probable qu'on y trouvera une vésicule analogue à celle que Purkingé a trouvée dans l'œuf ovarien des oiseaux. Cette vésicule nous semble avoir été aperçue par Baer qui a noté dans l'œuf ovarien des mammifères qu'il prenait pour la vésicule de Purkingé, qui a noté, disons-nous, l'existence d'une *petite cavité intérieure* dans cet œuf ovarien. On conçoit en effet que l'existence de cette petite *cavité intérieure* entraîne implicitement celle d'une membrane vési-

(1) Troisième mémoire sur la génération.

culaire qui la limite. Or, comme Baer n'a pu apercevoir cette petite *cavité intérieure* située dans la couche épaisse de granules qui remplit presque entièrement le petit œuf ovarien, qu'au moyen de sa transparence ou de sa moindre opacité, il en résulte que c'est exactement la même chose que ce qui a été vu récemment par M. Coste dans l'œuf ovarien de la lapine. Nous vous avons rendu compte, dans notre rapport sur le travail de cet observateur, relatif à l'ovologie du lapin, de la découverte qu'il croyait avoir faite de la vésicule de Purkingé. Si, comme cela peut paraître probable, l'aire circulaire demi transparente que l'on voit dans l'œuf ovarien de la lapine, est effectivement la vésicule de Purkingé, sa découverte réelle appartiendrait à Baer qui, en la voyant, l'aurait méconnue, entraîné qu'il était par d'autres idées; mais il resterait à M. Coste le mérite de l'avoir reconnue (1).

---

(1) Puisque nous sommes amenés à parler ici de notre dernier rapport sur le travail de M. Coste relatif à l'ovologie du lapin, nous croyons devoir présenter ici une observation que nous ne fîmes point alors. Les travaux de M. Coste sur l'ovologie du lapin furent présentés à l'Académie, dans plusieurs communications successives, lesquelles furent toutes renvoyées à la même commission dont nous étions membres. Les journaux qui rendent habituellement compte des séances de l'Académie, donnèrent au fur et à mesure l'analyse de ces travaux successifs. Or, M. Coste, par nos avis, supprima entièrement son premier travail. Parmi les communications subséquentes que M. Coste fit à l'Académie, sur le même sujet, il s'en trouva encore une que, par nos avis, il dut supprimer entièrement. Il reconnut qu'il s'était trompé, et il accepta la manière dont nous envisagions les phénomènes qu'il mettait sous nos yeux. Mus par un sentiment de bienveillance, nous crûmes devoir nous abstenir de parler dans notre rapport des parties du travail de M. Coste qu'il avait retirées: nous eûmes tort, car

Encouragé par le succès qu'il avait obtenu dans l'étude de l'ovologie du lapin, M. Coste annonça le projet qu'il avait formé d'étudier l'ovologie de la brebis; mais ici il était retenu par l'étendue des frais que devait entraîner une semblable entreprise : il fallait, pour cela, se procurer un assez grand nombre de brebis avant l'époque du rut, et les conserver longtemps, afin de les soumettre successivement au mâle pour étudier le produit de leur imprégnation à différentes époques. Ce genre d'observation devait entraîner des frais assez considérables. L'Académie consentit, sur notre proposition, à aplanir cette difficulté en prélevant sur les fonds Montyon une somme de deux mille francs qu'elle décerna à M. Coste, à titre d'encouragement. Nous devons annoncer que cet encouragement n'a pas été stérile. M. Coste a travaillé avec ardeur et persévérance. Il a consigné le résultat de ses recherches sur l'œuf de la brebis dans le mémoire dont nous

---

les journaux qui rendent habituellement compte des séances de l'Académie se contentèrent, et avec assez de raison, de dire que notre rapport était favorable au travail de M. Coste, et ils renvoyèrent le lecteur aux analyses qu'ils avaient données antérieurement des mémoires de cet observateur, sur l'ovologie du lapin. De cette manière, la commission était censée avoir donné son approbation à tout ce que M. Coste avait présenté à l'Académie sur ce sujet, ce qui est très-loin d'être véritable. Notre rapport qui a été publié, constate, il est vrai, quels sont les faits que nous avons reconnus exacts; mais cette publication, qui ne contient que les vérités offertes par M. Coste dans son travail sur l'ovologie du lapin, est sans doute bien loin d'avoir dans le monde l'extension des publications qui présentent à la fois les vérités et les erreurs émises par cet observateur, en sorte qu'il se pourrait que l'on crût quelque part que nous avons tout approuvé. C'est pour éloigner cette idée que nous présentons ici cette observation.

sommes chargés de rendre compte à l'Académie. Nous entrons dans l'examen de ce travail.

M. Coste a commencé par la recherche de l'ovule de la brebis dans la vésicule de Graaf. Il l'a trouvé sans difficulté nageant dans le liquide qui remplit cette vésicule. M. Coste nous l'a fait voir; il ressemble parfaitement à l'ovule de la lapine. En le plaçant sous le microscope, on y aperçoit de même une aire circulaire demi transparente qui, comme nous l'avons déjà dit, peut, avec assez de probabilité, être considérée comme due à l'existence d'une vésicule fort petite qui serait celle de Purkingé; cette aire circulaire demi transparente semblant attester l'existence d'une cavité vésiculeuse a été vue par Baer, ainsi que nous l'avons dit plus haut: M. Coste admet que cet ovule ovarien, qui est libre d'adhérence avec la vésicule de Graaf qui le contient, est *exhalé* par cette vésicule. Cette hypothèse toute gratuite ne nous apprend rien sur la véritable origine de l'ovule. Le cinquième jour après la conception, M. Coste a trouvé l'ovule encore globuleux et ne s'étant pas sensiblement accru dans la corne de l'utérus correspondante à l'ovaire dont il provenait. Il était alors constitué par deux vésicules emboîtées, l'une extérieure, que M. Coste nomme *vitelline* et que l'ovule a apportée de l'ovaire; l'autre intérieure, qui n'existe que depuis la conception, et qu'il nomme vésicule ou membrane *blastodermique*. M. Coste ne nous a point fait voir ces faits dont, au reste, nous pensons qu'on ne peut pas douter, car Baer les a observés dans l'ovule de la chienne, et Graaf les a vus dans les ovules de la lapine: il paraît probable que ce sont là des faits généraux. M. Coste, s'emparant d'une hypothèse émise et abandonnée par Purkingé, admet, sans difficulté, comme sans preuves,

que la petite vésicule intérieure de l'ovule, ou vésicule présumée de Purkingé, se rompt lorsque cet ovule arrive dans l'utérus; ensuite plus hardi encore dans ses hypothèses, il décide avec assurance que la vésicule blastodermique, laquelle devient plus tard la poche qui constitue la vésicule ombilicale, et qui est, comme on sait, un appendice de l'intestin, est formée de toutes pièces par la condensation de la matière que contient l'ovule, matière qui est l'analogue de celle que renferme le vitellus de l'oiseau. Nous ne nous arrêterons pas, comme on peut bien le penser, à l'examen de cette hypothèse; elle tient à une théorie générale de la formation de l'embryon que MM. Delpech et Coste ont publiée précédemment, théorie dans laquelle ils construisent l'embryon de toutes pièces avec des matériaux tout préparés et qui n'ont besoin que d'être mis en place. Ces matériaux sont ceux qui constituent la matière du vitellus. L'idée de former la membrane blastodermique de l'ovule, ou, ce qui est la même chose, la vésicule ombilicale du fœtus, par une condensation de la matière contenue dans l'ovule, a été depuis introduite par M. Coste dans son mémoire imprimé sur l'ovologie du lapin; nous ne l'avons point aperçue dans son mémoire manuscrit sur lequel nous avons précédemment fait à l'Académie un rapport approbatif; nous n'aurions pas manqué d'exprimer dans notre rapport que cette théorie tout hypothétique demeurait étrangère à notre approbation, qui ne portait et ne devait porter que sur les faits démontrés. A l'occasion de ce débordement d'opinions hasardées, nous ferons observer que l'on peut se permettre de les donner au public, mais qu'on devrait s'abstenir de les présenter à un corps savant, grave et sévère, conservateur des bonnes doctrines; on ne devrait

jamais oublier cette maxime que les opinions des hommes, même les plus éminents, ne sont rien, qu'elles sont de nulle valeur pour *la science,* qui ne se compose pas de ce que l'on *croit*, mais seulement de ce que l'on *sait*, c'est-à-dire de ce qui est démontré d'une manière tellement irréfragable que cela doit entraîner la soumission de toutes les intelligences, même des plus récalcitrantes. Tout le reste n'est que *jeu de l'esprit* ou simple croyance. Le véritable naturaliste, et spécialement celui qui travaille à se fonder une réputation, doit éviter soigneusement de s'égarer dans ces hautes spéculations qui sont, en quelque sorte, le *grand œuvre* de la science. Les jeunes observateurs, emportés souvent par la fougue de leur imagination, saisissent avidement les faits les plus équivoques, lorsqu'ils semblent confirmer leurs idées favorites; ils les proclament sans hésiter comme faits irrécusables et démonstratifs, tandis que l'observateur froid et impartial n'y voit que matière de doute ou même que certitude de la profondeur de ce que nous ignorons. Que M. Coste se persuade qu'il aura plus d'estime à recueillir de la part des savants pour un seul fait bien observé que pour la vaine création d'un nouveau système. Nous revenons à l'analyse de son travail.

Le huitième jour après la conception, l'ovule de la brebis a subi un changement de forme. Il s'est allongé dans le sens de l'un de ses diamètres, il est devenu, en quelque sorte, semblable à un ver. M. Coste nous a fait voir que cet ovule était composé de deux vésicules vermiformes emboîtées. Ces deux vésicules sont, en dehors la *vitelline,* et en dedans la *blastodermique,* qui, au lieu de se conserver sphériques, comme chez le lapin, se sont converties en deux canaux cylindriques fermés à leurs extrémités, et de cinq à huit lignes de

6.

long. Du neuvième au treizième jour, l'œuf, toujours constitué comme il vient d'être dit, s'accroît progressivement en longueur, et comme il marche en serpentant entre les éminences dont la surface intérieure de l'utérus est parsemée, il en résulte que sa longueur est supérieure à celle de cet organe. Du treizième au quatorzième jour, il se forme autour de l'œuf une fausse membrane opaque, d'un aspect blanchâtre, et qui se détruit assez promptement par l'immersion de l'œuf dans l'eau. Cette fausse membrane, dont l'analogue a déjà été signalée par M. Coste dans l'œuf de la lapine, est désignée par lui sous le nom de *membrane corticale,* suivant, dit-il, en cela Baer. Or, ici, M. Coste a commis une erreur. Baer nomme *membrane corticale* l'enveloppe la plus extérieure de l'ovule dans l'ovaire, ainsi que nous l'avons dit plus haut; mais ensuite, en voulant chercher l'analogue de cette enveloppe dans l'œuf des oiseaux, il l'a faussement comparée à *l'enveloppe testacée,* que l'on sait être formée par une sécrétion de l'oviducte. De ces deux assertions émises sur la même enveloppe, et qui consistent l'une dans un fait et l'autre dans une analogie erronée, M. Coste a choisi la seconde; il a donné le nom de *membrane corticale* à la fausse membrane qui est déposée autour de l'œuf par la sécrétion de l'utérus. Il résulte de là une confusion déplorable qui s'ajoute à celles déjà si nombreuses qui existent dans la nomenclature des enveloppes fœtales. Nous continuerons toutefois à user dans ce rapport des dénominations adoptées par M. Coste.

Dans l'œuf de la brebis, vers le quinzième jour après la conception, on voit apparaître sur la face externe de la membrane blastodermique une tache circulaire qui est le premier rudiment de l'embryon. Le jour suivant cette tache

embryonnaire s'agrandit en devenant elliptique, et les premières formes de l'embryon commencent à se dessiner; avant le dix-septième jour il a déjà deux lignes de longueur. C'est à cette époque que M. Coste a vu et nous a fait voir la naissance de la vessie ovo-urinaire. Elle prend son origine près de l'extrémité postérieure de l'embryon, comme cela a lieu chez le poulet; elle a la forme d'un croissant dont la concavité est tournée vers l'embryon, auquel elle adhère par le milieu de cette même concavité. Ici M. Coste a cru apercevoir un fait tout nouveau dans la science. En examinant au microscope le fœtus qui n'a alors que deux lignes de long, il lui a semblé que la vessie ovo-urinaire naissante n'était *qu'une expansion, qu'un véritable cul-de-sac de la vésicule ombilicale, comme l'appendice cœcale est un cul-de-sac de l'intestin. La continuation de cette nouvelle poche avec le pédicule de la vésicule ombilicale*, dit-il, *m'a longtemps et sérieusement occupé : j'ai consacré huit brebis à constater son existence et j'ai toujours cru voir le même fait se reproduire.* M. Coste a cherché à nous faire partager sa conviction en nous mettant les pièces sous les yeux; mais nous n'avons rien pu voir de pareil à ce qu'il disait apercevoir. Il est si facile dans l'observation microscopique de prendre de la contiguïté pour de la continuité, que l'on peut sous ce point de vue excuser l'erreur où M. Coste est tombé dans cette circonstance; toutefois il ne l'eût point commise, s'il eût mieux connu la structure de l'œuf des oiseaux, car c'est par l'anatomie comparée de l'œuf des oiseaux et de l'œuf des mammifères que cette question doit se juger. La vésicule ombilicale des mammifères est l'analogue de la poche intestinale qui contient la matière du vitellus du poulet, elle doit nécessairement avoir

la même structure et les mêmes rapports anatomiques. Cette poche ayant, chez le poulet, des dimensions très-considérables, c'est là qu'il faut porter son étude directe, afin de conclure ensuite par analogie pour ce qui concerne la vésicule ombilicale des mammifères. Or, chez le poulet, il est de la plus complète évidence que la vessie ovo-urinaire n'est point une extension, ou cul-de-sac de la poche intestinale du vitellus. D'ailleurs cette dernière, qui constitue ce que l'on nomme la *membrane blastodermique* n'est point une simple membrane, comme M. Coste paraît le croire; c'est une poche intestinale qui possède en dedans une membrane muqueuse et en dehors une membrane péritonéale, laquelle se continue avec le péritoine qui revêt l'intestin : enfin, il y a en dehors de cette poche intestinale un sac péritonéal herniaire qui se continue avec le péritoine qui revêt intérieurement les parois abdominales du fœtus. Ce sont toutes ces membranes confondues dans l'origine, mais qui se distinguent les unes des autres chez le poulet par l'effet du développement, qui constituent la membrane d'abord simple en apparence qu'on a nommée *blastodermique*, laquelle forme la *poche intestinale* du vitellus chez le poulet, et son analogue, la *vésicule ombilicale*, chez le fœtus des mammifères. Or, si la vessie ovo-urinaire était une extension de cette poche intestinale ou de cette vésicule ombilicale, elle posséderait comme elle une tunique péritonéale immédiate et un sac péritonéal herniaire. Or, tout anatomiste sait que la vessie urinaire n'est point enveloppée par le péritoine : la vessie ovo-urinaire, qui en est une extension, n'est donc point non plus enveloppée par cette membrane qui revêt la poche intestinale du vitellus du poulet, et qui revêt par conséquent aussi la vésicule ombilicale

du fœtus des mammifères. Il est donc bien prouvé que M. Coste a été trompé par une illusion d'optique, quand il a cru voir au microscope la vessie ovo-urinaire naître d'une extension appendiculaire de la vésicule ombilicale : au reste, nous devons dire ici que M. Coste ne présente cette opinion qu'avec réserve, tout en y entrevoyant cependant le principe d'une très-grande découverte, si elle se confirme.

Revenons à l'exposition de la structure que possède l'œuf de la brebis au quinzième jour de la conception, c'est-à-dire à l'époque de l'apparition de la vessie ovo-urinaire. A cette époque, l'œuf, qui ressemble à un long boyau, est composé de dehors en dedans, 1° de la membrane adventive que M. Coste appelle *corticale* ;

2° De la membrane propre que l'ovule possédait dans l'ovaire et que M. Coste nomme *vitelline*. Cette membrane, quoique complétement dépourvue d'adhérence avec l'embryon ou avec ses annexes, est bien certainement vivante, puisqu'elle s'est aussi considérablement développée, et que dans la suite elle se confond par adhérence organique avec la vessie ovo-urinaire qu'elle recouvre. Cette vie propre et indépendante de l'enveloppe primitive de l'ovule est un fait singulièrement remarquable. Ce fait ne paraît pas avoir fixé l'attention de M. Coste.

3° La troisième membrane de l'œuf de la brebis est la membrane blastodermique, long boyau rempli de liquide, auquel la membrane précédente forme une enveloppe close de toutes parts et de la même configuration. Ce canal membraneux blastodermique formera les deux longues cornes de la vésicule ombilicale. L'embryon, de l'intestin duquel il est une appendice, est situé à sa face externe et vers son milieu.

Cet embryon vient de produire, comme nous venons de le dire, la vessie ovo-urinaire, laquelle est, par conséquent, logée, comme la vésicule vermiforme blastodermique, dans la cavité de la vésicule vitelline allongée de même en canal vermiforme. Il résulte de cet emprisonnement de la vessie ovo-urinaire par la vésicule vitelline, qu'elle doit, en se développant ou rompre cette dernière ou se développer dans son intérieur en s'assujettissant à sa forme. C'est ce dernier mode qui a lieu. La vessie ovo-urinaire, en se développant, tend à envahir la cavité tubuleuse de la vésicule vitelline, que la vésicule tubuleuse blastodermique ou vésicule ombilicale remplissait seule auparavant. Pour cet effet, la vésicule tubuleuse vitelline se dilate sous l'effort que fait la vessie ovo-urinaire pour pénétrer dans ses deux prolongements tubuleux opposés. Ces deux prolongements ont été très-bien vus par Baer, ainsi que la position de *l'allantoïde* (*vessie ovo-urinaire*) dans leur cavité tubuleuse, qu'elle ne remplit pas encore entièrement, comme nous l'avons dit plus haut.

Voilà donc actuellement la vésicule ombilicale et la vessie ovo-urinaire, toutes les deux allongées en longs tubes fermés, qui se trouvent contenues ensemble dans un troisième tube fermé qui est la vésicule vitelline ou l'enveloppe propre que l'ovule possédait dans l'ovaire, enveloppe qui, de sphérique qu'elle était, est devenue cylindrique et tubuleuse. La vésicule ombilicale tubuleuse, pressée par le développement de la vessie ovo-urinaire également tubuleuse, ne tarde pas à lui devenir adhérente. D'un autre côté, cette même vessie ovo-urinaire contracte une adhérence organique intime avec la membrane vitelline tubuleuse qui l'emprisonne, excepté dans l'endroit où se trouve l'embryon. C'est vers le vingtième jour depuis

la conception que ces phénomènes s'accomplissent. Cependant l'embryon continue de se développer, il subit divers changements de position qui sont décrits avec soin par M. Coste. En contact d'un côté avec la vessie ovo-urinaire qu'il presse par son développement, et comprimé de l'autre côté par l'enveloppe vitelline, le fœtus déprime sa vessie ovo-urinaire qui est remplie par un liquide aqueux, et il se loge dans une dépression qu'il y forme; bientôt cette dépression augmente de profondeur, le fœtus entouré de son amnios s'y enfonce de plus en plus, et finalement, les bords de cette dépression finissent par se réunir, comme une bourse qui se ferme, et la nouvelle cavité qui contient le fœtus se trouve close. Alors ce dernier se trouve recouvert par une double enveloppe vasculaire formée par la plicature de la vessie ovo-urinaire, exactement comme cela a lieu chez le poulet. L'un de nous a décrit, il y a plus de vingt ans, cet enveloppement qui, sous ce point de vue, établit une similitude exacte entre le fœtus des mammifères et celui des oiseaux.

Le vingt-neuvième jour après la conception, M. Coste a vu une membrane non vasculaire détachée de la face interne de la vessie ovo-urinaire avec laquelle elle était auparavant confondue. Cette membrane, qui forme une poche à part contenue dans la vessie ovo-urinaire, contient immédiatement l'urine du fœtus. On ne l'a encore observée ainsi isolée que chez les ruminants. C'est elle seule que Galien a nommée *Allantoïde*, et elle seule a conservé ce nom chez le fœtus des ruminants. C'est ce qui a décidé l'un de nous à la distinguer de la poche vasculaire qui la contient, en donnant à cette dernière le nom de vessie ovo-urinaire que M. Coste a adopté.

Cet observateur pense que cette *allantoïde* sans vaisseaux est un épiderme : l'un de nous a émis autrefois la même opinion; mais il ne faut pas perdre de vue que ce n'est qu'une *opinion.* La membrane allantoïdienne pourrait bien être toute autre chose qu'un épiderme; aussi pensons-nous, contre l'opinion de M. Coste, qu'il faut lui conserver la dénomination spéciale qui lui a été imposée par Galien, et que tous les anatomistes ont suivie.

C'est vers la même époque, c'est-à-dire environ quatre semaines après la conception, que l'on voit naître et se former les cotylédons placentaires par le développement du tissu de la vessie ovo-urinaire, dans les endroits où elle correspond aux éminences qui garnissent l'intérieur de l'utérus. L'un de nous a décrit, il y a longtemps, le mode d'origine de ces nombreux placenta et la manière dont leurs appendices radiciformes s'implantent dans l'utérus, dont le tissu est imbibé d'un fluide lactescent. Pendant les quatre semaines qui ont précédé la formation des placenta, l'œuf et le fœtus qu'il contient ne se sont nourris que des fluides sécrétés par l'utérus; ainsi se confirme de plus en plus ce fait important, que le placenta simple ou multiple est le résultat d'un développement particulier du tissu vasculaire de la vessie ovo-urinaire.

Par les travaux de M. Coste et par ceux de quelques-uns des observateurs qui l'ont précédé, les enveloppes fœtales des mammifères se trouvent *définies*. Il ne sera plus permis désormais de les confondre les unes avec les autres ; mais pour établir leur détermination, il sera presque toujours nécessaire qu'il y ait un travail de fait pour établir la série

des développements de l'œuf depuis son origine dans l'ovaire, et cela dans chaque famille de mammifères. Lorsqu'on se contentera d'observer un œuf de mammifère qui a déjà acquis un certain développement, il y aura presque toujours incertitude sur la nature de certaines enveloppes fœtales, et par conséquent sur le nom qui doit leur être donné. C'est ce qui entretiendra, encore bien longtemps, l'état d'imperfection où se trouve l'ovologie humaine, que l'on ne peut étudier avec autant de facilité que l'ovologie des quadrupèdes.

Une autre difficulté qui se présente dans la science ovologique est celle de savoir à quelle enveloppe il faudra conserver tel ou tel nom qui a été donné par confusion à plusieurs enveloppes différentes. Par exemple, le nom de *Chorion* que Galien, premier auteur de la nomenclature des enveloppes fœtales, a donné à l'enveloppe vasculaire la plus extérieure, a été appliqué postérieurement par certains auteurs à l'une des fausses membranes produites par sécrétion qui enveloppent extérieurement le fœtus, en sorte que pour eux le *Chorion* est une membrane inorganique. M. Coste dit que le *Chorion* est la membrane qu'il nomme *vitelline* et que l'ovule a apportée de l'ovaire. A quelle enveloppe restera donc définitivement le nom de *Chorion?* L'un de nous (1), dans ses derniers travaux sur l'ovologie, a cru devoir s'en rapporter à l'autorité de Galien et demeurer fidèle à la nomenclature que cet auteur a établie, mais en faisant éprouver une légère modification à cette même nomenclature. Il a nommé *Chorion*

(1) Mémoires de la Société médicale d'émulation, tome IX.

extérieur ou *exo-chorion* la membrane vasculaire extérieure qui est formée par la plicature de la vessie ovo-urinaire ; et il a nommé *Chorion intérieur* ou *endo-chorion* la membrane vasculaire intérieure qui est formée par cette même plicature. En s'en rapportant ainsi à l'autorité du premier auteur de la nomenclature des enveloppes fœtales, on ferait cesser la déplorable confusion qui règne dans cette partie de la science.

En terminant ce rapport, nous dirons que les observations que contient le mémoire de M. Coste n'ont été suivies, pour la plupart, que par votre rapporteur ; ses deux collègues, qui composent avec lui la Commission, n'ont été rendus témoins que d'un petit nombre de ces observations.

Conclusions. — Il existait avant ce jour beaucoup de travaux partiels sur l'ovologie de la brebis. Ces travaux avaient besoin d'être revus, afin de choisir ce qu'ils avaient de bon et de rejeter ce qu'ils avaient d'erroné; ils avaient enfin besoin d'être complétés. Il fallait établir d'une manière rigoureuse la série des faits dans l'évolution de l'œuf. Les premiers observateurs n'ont pu qu'ébaucher ce travail, parce que, dans toutes les sciences d'observation, ce sont généralement les premiers pas qui sont les plus difficiles à faire. Lorsqu'une fois la route est découverte et indiquée, il devient facile de la suivre. C'est ainsi que M. Coste, guidé par les découvertes de ses devanciers, a suivi avec habileté la route qu'ils lui avaient tracée; il a ajouté quelques faits aux découvertes qu'ils avaient faites sur l'ovologie de la brebis; ses observations, soigneusement vérifiées par nous, ont le mérite de faire disparaître enfin toutes les incertitudes qui provenaient ou des assertions contradictoires ou de la divergence des opinions émises

par les précédents observateurs. Certes, ce n'est pas un médiocre service qu'il a rendu à la science. Son travail présente dans une suite d'observations bien faites toute la série des développements de l'œuf de la brebis, depuis l'ovaire jusqu'à l'établissement des placenta. C'est une bonne monographie ovologique, telle qu'il serait à désirer qu'il en existât une pour chaque famille des mammifères. Nous pensons que l'Académie doit continuer à donner ses encouragements à cet observateur zélé, et nous n'hésiterions pas à lui proposer de décider que ce nouveau mémoire sera inséré dans le recueil des savants étrangers, si nous n'étions retenus par la considération des assertions hasardées que nous avons signalées dans son œuvre, laquelle, nous aimons à le déclarer, est à tous autres égards très-digne de l'approbation de l'Académie.

Signé, Serres, Isidore Geoffroy Saint-Hilaire
et Dutrochet, *rapporteur.*

L'Académie adopte les conclusions de ce rapport.

RAPPORT

SUR

UN MÉMOIRE DE MM. PIOBERT ET MORIN,

CAPITAINES D'ARTILLERIE,

Concernant les expériences faites à Metz, en 1834, sur la pénétration des projectiles dans divers milieux résistants et sur la rupture des corps par le choc.

Commissaires : MM. DUPIN, NAVIER *et* PONCELET, *Rapporteur.*

M. le maréchal Soult, Ministre de la guerre, a adressé, en 1833, une circulaire aux diverses écoles d'artillerie de France, dans le but de provoquer de nouvelles expériences sur diverses questions importantes concernant les effets de la poudre et des projectiles aujourd'hui en usage dans les services. MM. Piobert et Morin, attachés à l'École d'application de Metz, où ils remplissent les fonctions de professeurs, ont été désignés pour faire partie de la commission chargée du soin de diriger les expériences qui, en conformité des instructions ministérielles, devaient avoir lieu à l'École régimentaire d'artillerie de cette ville. Cette commission, dont le personnel, d'abord nombreux, a éprouvé ensuite diverses mutations et réductions, après avoir arrêté le programme des expériences

qu'elle se proposait d'entreprendre, a chargé spécialement les deux officiers que nous venons de citer, du soin de rédiger les rapports circonstanciés qui devaient être adressés, à ce sujet, au Ministre de la guerre. Vos commissaires, MM. Dupin, Navier et moi, n'ont point à vous entretenir du contenu de ces rapports qui ne vous ont point été communiqués, et qui d'ailleurs embrassent une grande quantité de questions ou de faits purement relatifs au service de l'artillerie, mais bien d'un extrait rédigé par MM. Piobert et Morin, sur toute la partie qui peut intéresser le progrès de nos connaissances physico-mathématiques, dont les théories laissent encore de nos jours tant à désirer.

Cet extrait, présenté sous la forme de mémoire, est divisé en trois parties principales : la première concerne la pénétration des projectiles dans les maçonneries, les roches calcaires, les terres et les bois; la deuxième est relative aux effets du tir des boulets contre les métaux; la troisième enfin, qui est suivie d'un résumé général et de cinq grandes feuilles de dessins renfermant la description de quelques appareils et effets physiques du choc, a pour objet le résultat d'expériences directes sur la loi de la résistance des milieux à la pénétration, dans le cas de très-petites vitesses. On nous permettra, avant d'en venir à l'analyse du contenu de ces différentes parties, de dire quelques mots touchant l'état de la question à l'époque où MM. Piobert et Morin ont entrepris leurs intéressantes expériences sur les effets de pénétration.

Exposé de l'état de la question relative aux pénétrations et au choc.

Les premières recherches sur cet objet se rattachent à la longue et célèbre dispute, sur les forces vives et les forces mortes, agitée par les plus grands géomètres du siècle dernier, et qui, entamée d'abord par Leibnitz, ne s'est terminée qu'après que d'Alembert eut fait voir, dans son Traité de dynamique et dans l'Encyclopédie dont il fut l'un des plus ardents promoteurs, qu'au fond tout le monde était d'accord, et que la question se réduisait à une pure chicane de mots. Quoique aujourd'hui cette discussion ne soit plus d'aucun intérêt, il est bon cependant de rappeler, pour l'intelligence de ce qui suit, que l'on nomme spécialement *force vive* d'un corps en mouvement, le produit de sa masse par le carré de sa vitesse effective et actuelle, ou la somme des produits pareils relatifs à ses différentes parties matérielles, tandis qu'on désigne indifféremment par les épithètes de *puissance mécanique*, de *moment d'activité*, *d'effet dynamique*, de *quantité d'action*, ou enfin de *travail mécanique* d'une force ordinaire de pression, la somme, l'intégrale du produit de cette force par le chemin infiniment petit que décrit, à chaque instant, son point d'application dans le sens de sa direction propre. Or cette somme, qui mesure, à proprement parler, l'énergie des moteurs sous le rapport de la production des divers effets ou ouvrages mécaniques, et dont, à l'époque en question, la considération n'avait point acquis, dans les applications à l'industrie, le degré d'importance qu'on lui accorde maintenant, cette somme, disons-nous, a une relation numérique nécessaire avec la force vive dont elle est ou la cause ou l'effet direct, et qui consiste en ce que, dans un système

de corps quelconques, en mouvement, l'accroissement ou la diminution subis par la somme des forces vives, pendant un temps donné fini ou infiniment petit, est précisément le double de la somme correspondante des quantités d'action ou de travail des forces effectivement appliquées à ce système, en y comprenant les divers genres de résistance.

Maintenant on conçoit comment les résultats relatifs à la pénétration des corps durs lancés, avec une certaine vitesse, perpendiculairement à la surface des corps mous, ont pu être invoqués par les partisans de l'opinion de Leibnitz, pour soutenir que les effets physiques des forces sont directement proportionnels aux carrés des vitesses qu'elles impriment à un même corps et non pas à leurs vitesses simples, ou, ce qui revient à peu près au même, que la *force* des mobiles doit être mesurée par leur force vive, et non par leur quantité de mouvement. Car les expériences d'abord entreprises par Jean Bernouilli et rapportées dans son *Mémoire sur les lois de la communication du mouvement*, expériences depuis répétées par divers physiciens, notamment par Poleni, S'Gravesend et Muschenbroek, ont prouvé que les volumes des impressions sont, en effet, sensiblement comme les forces vives possédées par les corps à l'instant de leur pénétration, ou comme les produits de leurs poids par les hauteurs dues à leurs vitesses de projection.

On remarquera d'ailleurs que ce résultat, conforme à d'autres faits déjà anciennement connus, et parmi lesquels il nous suffira de citer le phénomène de l'enfoncement des pilots à coups de mouton, ne se rapporte qu'à la pénétration, dans la cire et l'argile, de boules de divers diamètres tombant d'une assez faible hauteur. Mais Robins, dans ses *Nouveaux principes d'artillerie*, publiés à Londres en 1742, et que le célèbre Léo-

nard Euler n'a pas dédaigné de traduire en allemand, peu de temps après, en l'enrichissant de savants commentaires, Robins cite des résultats d'expériences sur la pénétration, dans le bois d'orme, de balles animées de 730 et 1700 pieds anglais de vitesse par seconde, qui prouvent, non-seulement que le volume, ou, ce qui revient au même ici, la profondeur des enfoncements est proportionnelle au carré de la vitesse ou à la force vive de ces balles, mais encore que la résistance à la pénétration est constante à tous les instants, de sorte que le mouvement est uniformément retardé, et entièrement analogue par conséquent à celui d'un corps pesant lancé verticalement, de bas en haut, contre l'action de la gravité.

Robins n'hésite point à étendre ce principe à des projectiles et à des milieux quelconques, et Euler, admettant comme chose évidente que la résistance de ces derniers doit être indépendante de la vitesse du mouvement et rester simplement proportionnelle à leur force de ténacité et au carré du diamètre des boulets, en déduit, par un calcul facile, la règle expérimentale de Robins, et cette autre règle fort importante pour l'artillerie, qu'à vitesse et densité égales des boulets, les enfoncements, pour un même milieu, sont proportionnels aux diamètres de ceux-ci; de sorte que les plus gros projectiles non-seulement font, dans les remparts, des ouvertures plus larges, mais encore plus profondes.

Cette théorie d'Euler paraît avoir servi de point de départ à tous les auteurs qui ont traité la question de l'enfoncement des projectiles dans les milieux résistants : il nous suffira de citer Hutton, célèbre professeur anglais à l'école militaire de Woolwich, à qui on doit un grand nombre de belles expériences sur les pénétrations et les vitesses initiales des

projectiles, faites au moyen du pendule balistique de Robins, et M. le chef de bataillon du génie Augoyat qui, dans un intéressant travail inséré au 7e N° du *Mémorial de l'officier du génie*, a réuni et discuté, avec beaucoup de sagacité, toutes les données expérimentales et théoriques qu'on possédait, sur les effets de pénétration, à l'époque de 1825. Néanmoins nous ne rendrions pas à nos compatriotes toute la justice qui leur est due, si nous négligions d'ajouter que l'abbé Camus, membre de l'ancienne Académie des sciences, le même qui, en 1728, prit part à la dispute des forces vives, a exposé, dans les Mémoires de cette illustre Société, pour l'année 1738, c'est-à-dire sept ans avant l'époque où écrivait Euler, des notions fort saines sur la pénétration, et qui cadrent en plusieurs points avec celles dont il vient d'être parlé.

Camus se propose, dans cet article, de donner une explication mathématique, souvent reproduite depuis, du phénomène que présente un corps mobile pénétrable, tel qu'une porte en bois épaisse, librement suspendue sur des gonds, lorsqu'il vient à être traversé par une balle de mousquet sans en recevoir de vitesse sensible. Il observe très-bien que la résistance à la pénétration, quoique fort grande pour les corps solides, est néanmoins comparable à un poids ou à une pression ordinaire, et que, si elle dépend essentiellement, pour les fluides, de la masse et de la vitesse des parties déplacées, ce qui la fait croître comme la densité et le carré de cette vitesse, elle doit en être sensiblement indépendante pour les milieux cohérents, tels que les bois, où la ténacité des fibres joue le principal rôle, et conserve, en chaque point, une valeur qui peut être censée constante.

Ces théories de Camus et d'Euler ne pouvaient évidemment s'appliquer aux petits enfoncements observés par Bernouilli,

S'Gravesend, etc., ni en général aux premiers instants de la pénétration des corps sphériques dans les milieux cohérents, puisque alors la résistance totale varie, avec l'amplitude de l'impression, depuis zéro jusqu'à la plus grande valeur qu'elle acquiert au moment où le projectile se trouve enfoncé, dans le milieu, de tout son demi-diamètre. Les auteurs qui ont admis postérieurement ces mêmes théories n'ont donc été autorisés à le faire que dans les seuls cas où cette première partie de l'impression était négligeable par rapport à l'impression entière. Or les faits relatifs aux volumes des petits enfoncements indiquent, non pas que la résistance totale est la même à tous les instants, mais bien qu'elle est égale au produit d'une constante relative à la résistance sur l'unité de surface, par *l'amplitude* variable de l'impression, ou, ce qui est plus général et plus exact, par la projection de la surface antérieure de contact du mobile sur un plan perpendiculaire à la direction du mouvement; ce qui, étant admis comme une donnée de l'expérience, conduit, par les méthodes et les principes connus, aux formules qui permettent de calculer toutes les circonstance du mouvement à compter des premiers instants de la pénétration, et notamment la durée entière des petites impressions.

Les résultats fort simples qui se déduisent de cette considération, sont analogues à ceux que D. Juan, savant espagnol, a exposés dans son *Examen maritime,* publié en 1771, et dont la traduction en français, par l'Évêque, a paru en 1783; mais il n'en est pas moins vrai de dire que la théorie de la percussion donnée par cet auteur repose sur des notions fort obscures relatives à la dureté des corps, et qui ne sauraient généralement être admises en principe, quoiqu'elles cadrent avec les faits connus dans des circonstances tout à fait parti-

culières (1). Du reste, les résultats dont il s'agit et qui se trouvent rapportés dans le travail dont nous sommes chargés de rendre compte à l'Académie, ont été vérifiés directement et pour ainsi dire rigoureusement, par M. Morin, à l'aide d'ingénieux moyens d'expérimentation décrits dans un autre Mémoire présenté l'an dernier, et qui a été jugé digne d'être inséré dans le tome VI du *Recueil des savants étrangers.* L'auteur conclut, en effet, de ses expériences, que, pour les faibles vitesses ou hauteurs de chute des projectiles sphériques en fonte, et pour des milieux de consistances diverses, tels que le sable, les glaises plus ou moins molles, la résistance est 1° indépendante de la vitesse variable du mouvement; 2° proportionnelle, en chaque instant, à l'*amplitude des impressions*, c'est-à-dire à l'aire interceptée, à cet instant, dans la sphère mobile, par le plan indéfini qui limite extérieurement le milieu, et dont la direction est supposée perpendiculaire à celle du choc.

---

(1) Depuis la lecture de ce rapport à l'Académie, nous avons eu connaissance d'un article sur la *théorie de la résistance des corps mous*, inséré dans le tome 3 des *Mémoires de l'Académie de Padoue* (année 1809, p. 313), et dans lequel l'abbé Daniel Francesconi entreprend la critique de la théorie du choc de D. Juan, dont il démontre même l'identité, en plusieurs points principaux, avec celle qu'Euler inséra, dès 1738, dans le tome V des *Commentaires de l'Académie de Saint-Petersbourg*, pour l'année de 1730 à 1731. L'auteur fait voir que les notions admises, par D. Juan, sur la force de percussion, pèchent contre le principe de *l'action égale et contraire à la réaction*, et que la résistance à la pénétration ne saurait être supposée constante dans le cas des corps mous. Il aperçoit même très-bien que l'agrandissement du vide de l'impression, qui succède au passage du projectile dans chaque partie du milieu et qu'il nomme *impression posthume*, est un résultat nécessaire du mouvement latéral imprimé aux molécules de ce dernier; mais ce qu'il propose de substituer à l'ancienne théorie du choc n'est ni moins obscur ni moins dénué de fondement.

Quant aux nombreuses expériences relatives aux projectiles de divers calibres, animés d'une grande vitesse, et qui sont antérieures à celles de la commission d'artillerie de Metz, elles ont, à l'exception des expériences citées, de Robins et de Hutton, sur les bois de chêne et d'orme, été entreprises, dans des vues plutôt pratiques que théoriques, et qui n'ont pas jusqu'ici permis de vérifier si la loi de résistance dont il vient d'être parlé, s'étend, d'une manière satisfaisante, à toutes les vitesses et à tous les milieux autres que les bois. On voit, en effet, par la notice insérée au 7e N° du *Mémorial de l'officier du génie*, par M. le commandant Augoyat, que, si les vitesses des projectiles tirés contre le bloc pendule de Robins, ont été exactement déterminées, il s'en faut de beaucoup que cela ait eu lieu pour les expériences qui ont consisté à lancer, de toutes distances, des balles, des boulets et des obus contre des massifs en maçonnerie, en bois et en terres de diverses natures, sans tenir compte d'autres éléments de calcul que de ces distances, des charges de poudre et des profondeurs de pénétrations quelquefois incomplétement indiquées dans les procès-verbaux d'épreuve.

La seule conséquence certaine qu'on puisse inférer de tous ces faits, c'est que, pour les bois, les enfoncements suivent assez régulièrement les lois de l'ancienne théorie sous toutes les vitesses et grosseurs de calibres, et que, pour les terres, ils sont, à vitesses égales, sensiblement proportionnels à ces grosseurs ou aux diamètres des projectiles. Aussi le modeste et laborieux ingénieur que nous venons de citer, ne s'est-il point fait illusion sur l'étendue d'application des formules et des tableaux graphiques ou numériques qu'il a établis sur ces diverses données; aussi a-t-il appelé de tous ses vœux des expériences plus décisives, plus propres à lever les incerti-

tudes, surtout quant à ce qui concerne les maçonneries et les métaux pour lesquels on ne possédait encore que quelques faits isolés. D'ailleurs ces réflexions n'ont nullement pour objet d'entreprendre la critique d'un travail consciencieux et bien fait, et elles tendent bien moins encore à diminuer le mérite et l'importance des faits pratiques qui découlent des expériences précitées, entreprises, pour la plupart, sous la direction d'hommes d'une très-haute capacité, tels que Bélidor, Cormontaingne, l'ingénieur Fourcroy, Meusnier, Texier de Norbec, etc. Nous avons voulu seulement faire connaître à l'Académie l'état à peu près exact de la question, et la mettre à même d'apprécier le mérite des nouvelles expériences dirigées par MM. Piobert et Morin, qui ont eu à leur disposition, grâces aux ordres formels de M. le Ministre de la guerre, toutes les ressources, en matériel et en personnel, qui pouvaient assurer la réussite de leur importante entreprise. Maintenant il nous reste à rendre compte des résultats qu'ils ont déjà obtenus, et des conséquences remarquables qui s'en déduisent, soit quant à la théorie, soit quant à la pratique.

Analyse de la première partie du Mémoire concernant la pénétration des projectiles dans les maçonneries, le roc, les bois et les terres.

La première série de ces expériences concerne, comme on l'a vu, la pénétration des projectiles dans les maçonneries, le roc, les terres et les bois : les boulets employés étaient du calibre de 8, de 12, de 16 et de 24, tirés avec les canons de siége ou de campagne, sous différentes charges de poudre, dont le maximum n'a jamais excédé la moitié du poids du boulet, parce qu'au delà de cette charge la poudre n'est qu'incomplétement brûlée, et que c'est aussi la plus grande

des charges employées, même dans les siéges. L'on s'est également servi d'obus ou boulets creux, de 8 et de 6 pouces, et du calibre de 24, mais à de très-faibles charges, pour éviter leur rupture; dans quelques-unes des expériences sur le roc, on a, de plus, mis en usage les obus de 8 pouces pleins, et pesant 39 kilogrammes, de façon à embrasser les plus forts calibres employés dans les services de terre et de mer, à la seule exception près des bombes, que les auteurs se proposent de soumettre plus tard à des expériences spéciales.

Les maçonneries sur lesquelles il a été tiré plus de 500 boulets de 16 et de 24, dans le dessein d'y pratiquer une double brèche, faisaient partie de l'escarpe des ouvrages avancés de la citadelle de Metz, construits, il y a plus d'un siècle, sous la direction du maréchal de Vauban, en bon mortier hydraulique et moellons calcaires de Metz: elle offrait par conséquent un grand degré de consistance relative, ce qui ne l'a pas empêchée d'être pénétrée à une profondeur moyenne de 65^{c}, par les boulets de 24, et d'être démolie en un assez petit nombre de coups. Le roc naturel soumis à l'épreuve du tir, formait une masse continue de calcaire oolithique jaune, semblable à celui du parement des maçonneries ci-dessus, et coupé à pic lors d'une ancienne exploitation de carrière, qui a fourni, pendant longtemps, la pierre de taille employée aux travaux des fortifications de la ville; quoique d'une ténacité médiocre et qu'on peut évaluer à environ 180^{k} par centimètre carré de surface, les boulets n'y pénétraient, au plus, qu'à 30^{c} de profondeur, et rebondissaient souvent à plus de 100^{m} de distance en arrière; ce qui rendait ce tir fort dangereux, et prouve la grande influence exercée par l'étendue et la continuité des masses. Quant aux terres, elles

comprenaient à peu près tous les degrés de consistance, depuis celle du sable et des terres anciennement rassises des parapets, jusqu'aux argiles propres à la poterie et plus ou moins ramollies par l'humidité et le travail.

Enfin la distance des bouches à feu aux différents massifs à battre, est demeurée généralement comprise entre 20 et 40^{m}; cette grande proximité a non-seulement l'avantage de donner au tir plus de justesse, mais encore de laisser moins d'incertitude sur l'évaluation des vitesses effectives au but; car, il est nécessaire de le dire, l'ordre dans lequel devaient forcément se succéder les diverses expériences, n'a pas jusqu'ici permis à MM. Piobert et Morin de déterminer, par des moyens directs, la grandeur des vitesses initiales et d'arrivée des boulets, et ils ont dû, dans ces premières séries d'épreuves et en attendant des vérifications ultérieures, se servir des données précédemment acquises sur cette matière. Mais la spécialité des connaissances et l'esprit de rectitude des auteurs ne permettent pas de douter que leurs appréciations ne soient très-voisines de la vérité, et qu'ils n'aient tenu un compte exact de tous les éléments d'observations qui peuvent influer, d'une manière notable, sur la vitesse des projectiles; car on ne doit pas s'attendre ici, quant aux effets de pénétration, à des résultats mathématiques.

Parmi les effets les plus remarquables observés dans cette première série d'expériences, nous citerons les suivants, dont, il est juste de le dire, quelques-uns avaient déjà été remarqués par d'anciens expérimentateurs, quoique d'une manière fort confuse.

1° *Forme et accidents des enfoncements ou pénétrations.* Dans les maçonneries comme dans le roc, les trous se trou-

vent généralement composés d'une partie tronconique extérieure, dont la plus grande base répond au parement, et d'une partie cylindrique, assez régulière, d'un diamètre sensiblement égal à celui du boulet, et qui se termine par un hémisphère dans lequel ce dernier reste ordinairement emboîté, sans éprouver de mouvement de recul sensible, si ce n'est pour le cas, déjà cité, des roches calcaires. La partie tronconique, fort irrégulière, paraît due à un simple arrachement produit par la réaction élastique des pierres comprimées latéralement jusqu'à une certaine distance du parement; la partie cylindrique et hémisphérique, au contraire, paraît être le résultat d'un broiement, d'une pulvérisation violente des parties qui se sont trouvées directement sur la route du boulet, et qui, d'après les observations de MM. Piobert et Morin, sont vivement repoussées en arrière sous la forme d'une poudre blanche, très-fine, offrant tous les caractères d'une chaux caustique; ce qu'ils attribuent à la haute température développée dans l'acte de la compression. Toutefois cet effet de broiement ne s'opère pas seulement sur les parties immédiatement en contact avec le boulet, il s'étend encore à une petite distance au delà, et se trouve accompagné, dans le surplus de la masse, de traces d'ébranlement et de désorganisation mécanique très-sensibles, si ce n'est vers le fond du trou où la vitesse du boulet est naturellement affaiblie.

Dans le bois de chêne, les ouvertures pratiquées par le boulet se referment presque hermétiquement, comme l'ont appris déjà les anciennes expériences; mais il n'en est point ainsi pour le sapin : tandis que, dans le premier cas, la pénétration est accompagnée de larges déchirures et d'éclats de

bois à l'entrée et à la sortie du boulet, dans le second, la désorganisation ne s'étend point sensiblement au delà des parties directement atteintes, et se réduit à la simple rupture des [illegible] MM. Piobert et Morin [illegible] le sapin, [illegible] plus facile à remuer et à travailler, doit être préféré au chêne dans la construction des ouvrages militaires défensifs.

Le sable anciennement rassis, mélangé ou non de gravier et de cailloux, présente, en raison de son incompressibilité bien reconnue, des circonstances analogues à celles des maçonneries : il est réduit en poudre très-fine sur toute la route du boulet, qu'elle remplit entièrement après son passage, et cette poudre se trouve blanchie et desséchée par suite de la haute élévation de la température.

Quant aux terres argileuses plus ou moins humides et mélangées de sable fin, elles donnent lieu à des phénomènes bien différents, et qui s'observent au plus haut degré dans les argiles plastiques propres à fabriquer les briques et la poterie : le vide de pénétration est formé d'un long canal persistant, revêtu intérieurement d'une croûte durcie offrant des déchirures longitudinales, et dont le contour, plutôt parabolique que conique, disent les auteurs, a sa légère convexité tournée vers l'axe rectiligne de la trajectoire : sa section méridienne, près du fond, a les dimensions du grand cercle du boulet; mais celle de l'entrée offre un diamètre qui atteint souvent le quadruple et le sextuple de celui du projectile. MM. Piobert et Morin supposent, d'après un premier aperçu, qu'ici, comme dans le cas des milieux très-consistants, les parties immédiatement atteintes par le boulet cheminent [illegible] par suite du refoulement qu'elles éprou-

veut, et qui se transmettrait, de proche en proche, jusqu'à l'orifice d'entrée, de manière à produire et l'évasement progressif remarqué et la projection en arrière d'une partie des terres. L'incompressibilité de la substance du milieu ne leur paraît pas d'ailleurs contenir, en soi, une raison suffisante de ces singuliers phénomènes, pour l'explication desquels ils ont recours à un fait remarquable observé par eux, et qui consiste en ce que l'hémisphère antérieur du boulet se recouvre graduellement d'une suite de couches ou de calottes coniques de matières fortement condensées, et offrant des angles de plus en plus aigus à mesure que le projectile perd de sa vitesse et s'enfonce plus avant dans le milieu. Ils pensent que la loi de la formation de ces calottes faisant l'office de véritables coins, pourra donner une explication entièrement satisfaisante du phénomène, et ils se proposent de soumettre la chose à une investigation plus scrupuleuse en composant le massif des terres de différentes couches minces diversement colorées ; mais une note ajoutée au texte du mémoire, avertit que les expériences déjà entreprises à l'époque de son envoi à l'Académie, apporteront, peut-être, une modification à cette explication de l'évasement des trous.

Sans rien préjuger d'ailleurs sur les faits ultérieurs de l'expérience, on peut dire que, si ce mouvement rétrograde d'une portion du milieu doit être attribué à l'effet de réaction qui se manifeste aux premiers instants de l'impression, et qui n'est point encore contre-balancé, du côté extérieur, par la force d'inertie et de cohésion des parties, l'évidement conoïdal doit, d'un autre côté, être considéré comme un résultat nécessaire de la vitesse ou plutôt de la force vive imprimée, dans le sens transversal, aux molécules du milieu,

par les différentes zones de l'hémisphère antérieur du projectile, et normalement à la surface de ces zones. On verra bientôt comment cette explication se lie avec d'autres faits mis en évidence par les curieuses expériences de MM. Piobert et Morin.

2° *Déformation des projectiles, rupture et accidents qui l'accompagnent.* Les boulets de divers calibres, creux ou pleins, ne paraissent pas éprouver de déformation sensible et permanente dans les milieux facilement pénétrables, tels que les terres de diverses natures et proprement dites, même aux plus grandes vitesses de projection; mais il en est tout autrement du cas où ils sont lancés contre le roc, les maçonneries et le sable pur, anciennement rassis, mélangé ou non de gravier: les obus ou boulets creux s'y brisent en éclats sous les plus faibles charges, dont MM. Piobert et Morin ont soin d'indiquer les limites dans leur travail, en faisant remarquer qu'en dessous de ces limites, les effets d'impression des obus étant presque nuls, on doit, malgré le dire de quelques auteurs, en proscrire l'usage quand il s'agit d'ouvrir des brèches ou de détruire des parapets très-consistants.

Quant aux boulets pleins, les expériences ont conduit à établir une grande distinction entre ceux qui sont en fonte dure, c'est-à-dire blanche ou truitée, et ceux en fonte douce et grise. A la charge ordinaire du $\frac{1}{4}$ au $\frac{1}{3}$ du poids du boulet, répondant à des vitesses, au but, de 450 à 500^{m} par seconde, plus des $\frac{3}{4}$ de ces derniers projectiles se trouvent rompus quand le tir a lieu contre les maçonneries, et cela quelquefois pour le sable rassis mêlé de gravier: la séparation se fait généralement suivant des plans méridiens passant par l'axe du vide; mais, pour des charges plus faibles, les bou-

lets en fonte dure sont seulement fendillés suivant des directions rayonnantes ayant pour pôle le point où a commencé le choc, et s'arrêtant à une distance d'environ 90° de ce pôle. Les boulets en fonte grise et douce, au contraire, ne se rompent que sous les plus fortes charges en usage dans l'artillerie, et même alors ils ne le sont qu'en partie; l'espèce de ductilité que possèdent ces boulets, a permis aux auteurs d'étudier le mode de déformation, très-remarquable, qu'ils éprouvent avant l'instant de leur rupture complète, laquelle présente d'ailleurs les mêmes caractères de fendillement et de rayonnement que pour la fonte dure : un relèvement exact, opéré sur un boulet de 8, en fonte douce, leur a montré qu'il s'aplatissait dans le sens du mouvement, et se renflait, suivant l'équateur, de quantités très-appréciables, puisqu'elles s'élèvent respectivement aux 0,43 et aux 0,17 du diamètre. Il est évident que ce renflement de l'équateur doit non-seulement accroître la résistance du milieu qui est proportionnelle à l'étendue de la surface agissante, mais encore être, en elle-même, la cause d'une consommation appréciable de force vive.

L'élévation de température, dans ces phénomènes du choc, est telle, disent les auteurs, qu'un boulet de 24, après avoir traversé un ancien parapet en sable, conserva assez de chaleur pour qu'un homme qui le ramassa, à environ 40 m. au delà, en eût les mains légèrement brûlées. On regrettera, sans doute, que la crainte d'entraver la marche des expériences les ait empêchés d'étudier un fait aussi intéressant sous le point de vue physique, par des moyens plus directs et surtout plus précis.

3° *Lois des impressions et résultats de l'expérience.* Ces

résultats sont consignés dans treize tableaux numériques, la plupart fort étendus, et qui embrassent, comme on l'a dit, tous les calibres et les vitesses de projectiles en usage dans l'artillerie, ainsi que les roches calcaires, les maçonneries en moellons, les bois et les terres de natures et de consistances très-variées. Ces tableaux offrent, dans différentes colonnes, les poids des boulets et des charges de poudre employées, les vitesses au but, et, suivant les cas, les volumes, les profondeurs de pénétration obtenues, la résistance de quelques milieux sur l'unité de surface, enfin les rapports de ces volumes et de ces profondeurs aux forces vives des boulets et aux enfoncements déduits des formules anciennes ou de celles qui ont été proposées par les auteurs.

On ne saurait douter, d'après le principe général de mécanique cité au commencement de ce rapport, que la force vive des projectiles ne soit exactement représentée par la somme des effets destructeurs, c'est-à-dire des effets d'impression ou de compression qu'ils éprouvent et font éprouver directement au milieu pénétré; et comme, dans cette somme, les effets relatifs à la rupture et à la déformation du boulet, ne peuvent entrer que pour la plus faible part, on conçoit que ceux qui appartiennent proprement au milieu, doivent aussi, en général, être proportionnels à la force vive dont il s'agit.

L'expérience est venue confirmer ce principe dans deux épreuves, sur le tir en brèche, entreprises la même année par la commission dont MM. Piobert et Morin étaient les rapporteurs; mais, quoique le travail que nous analysons ne contienne rien de spécialement relatif à cet objet, nous croyons pouvoir, sans outrepasser notre mandat, en indiquer, à l'Académie, le résultat le plus remarquable et dont elle ap-

préciera facilement la portée d'application à la pratique de l'artillerie: c'est que, pour faire brèche à un rempart, dans des circonstances données, il faut consommer à très-peu près la même masse de poudre ou le même poids de boulets, avec des pièces du calibre de 16 et de 24, tirées aux charges de guerre ordinaires. Et, en effet, on sait, d'après les expériences de Hutton, qu'entre certaines limites, les forces vives imprimées aux boulets, dans de telles pièces, sont sensiblement proportionnelles aux charges de poudre.

Les faits déjà signalés et qui sont relatifs aux volumes des petites impressions des corps durs dans les milieux ductiles, peuvent être aussi considérés comme une conséquence du même principe; car les effets se réduisent ici sensiblement à la production du vide qui est dû au travail des pressions développées. Or, les résultats des tableaux ci-dessus mentionnés ont permis à MM. Piobert et Morin de vérifier ces faits pour les plus grandes vitesses des projectiles et des milieux, tels que le roc, la maçonnerie et les terres, dans tous les cas, assez rares il est vrai, où le relèvement du vide apparent n'a pas laissé trop d'incertitude. Mais il n'en a pas été ainsi des bois, qui donnent lieu à des effets très-irréguliers, et dont, comme on l'a vu, la majeure partie de l'impression disparaît après le passage du boulet, en raison de la force de ressort conservée par les fibres non rompues; les auteurs ont dû substituer au vide effectif, celui qui répond à la course du boulet dans l'intérieur du milieu, et ici encore le rapport de la force vive au volume du vide ainsi mesuré est demeuré sensiblement constant; ce qui confirme de la manière la plus satisfaisante, pour les bois de chêne et de sapin, les résultats de l'ancienne théorie et des anciennes expériences, qui d'ailleurs ont conduit à des valeurs de ce rapport beau-

coup plus faibles, et provenant, sans doute, principalement de la manière dont les pièces du massif étaient unies et liées entre elles.

Quant à la signification de ce même rapport, elle est évidemment tout autre, pour le cas dont il s'agit, que pour les précédents, quoiqu'il se trouve indifféremment indiqué par la lettre K, dans les tableaux du Mémoire qui nous occupe. Ici, c'est-à-dire pour le chêne et le sapin, elle représente véritablement le double de la résistance du milieu sur l'unité de surface des amplitudes d'impression ; là, au contraire, c'est-à-dire pour le roc, etc., la lettre K désigne un simple rapport de cause et d'effet, dont la relation avec la véritable résistance du milieu est inconnue, et ne peut nullement servir à calculer les lois du mouvement et les profondeurs de pénétration, même en adoptant, sur la force de percussion, les idées de D. Juan dont nous avons déjà contesté la justesse.

Quel que soit, au surplus, le degré d'intérêt et d'utilité qui, sous le point de vue pratique, s'attache à la connaissance des effets destructeurs des projectiles, il n'en est pas moins indispensable, pour beaucoup de cas, de savoir apprécier la profondeur maximum des pénétrations, de manière à pouvoir calculer les épaisseurs qu'il convient de donner aux masques couvrants des ouvrages militaires. Or, il suffit de jeter un coup d'œil sur les chiffres des tableaux relatifs au roc, à la maçonnerie et aux terres, pour se convaincre que la formule admise d'après Euler, et qui suppose les profondeurs dont il s'agit proportionnelles au carré de la vitesse, ne satisfait nullement aux lois du phénomène, et qu'elle donne des résultats qui excèdent d'autant plus les véritables, que la vitesse absolue du choc est plus grande. Mais, fort heureusement, le travail de MM. Piobert et Morin laisse peu à regretter sous ce

rapport : on y trouve une formule d'interpolation fort simple, dont le premier d'entre eux se sert, dans son Cours d'artillerie à l'École d'application de Metz, pour calculer les profondeurs de pénétration dans les principaux cas qui échappent à l'ancienne théorie.

Cette formule reproduit, en effet, tous les résultats des expériences relatives aux pièces longues et aux divers milieux autres que les bois et les métaux, avec un degré d'approximation d'autant plus remarquable que les causes d'incertitude sont ici très-multipliées : elle exprime que les enfoncements sont proportionnels : 1° au produit du diamètre et de la densité du boulet, résultat conforme à celui de l'ancienne théorie ; 2° au logarithme de l'unité augmenté d'une quantité elle-même proportionnelle au quotient des charges de poudre par le poids des boulets.

Les auteurs n'ont point indiqué, dans leur Mémoire, la voie qui a conduit à cette formule nommée par eux *empirique* et dont ils se sont contentés de montrer l'accord satisfaisant avec les faits de l'expérience, dans les nombreux tableaux mentionnés. Elle offre, comme toutes celles du même genre, l'inconvénient de contenir des coefficients purement numériques, d'une signification inconnue, et qui ne laissent pas apercevoir quelle modification elle devra éprouver dans les cas du tir à grande distance, des très-petites impressions et des pièces courtes, auxquels elle ne peut évidemment s'appliquer. C'est pourquoi il ne sera pas inutile d'indiquer ici sommairement une méthode propre, non-seulement à lui enlever ce caractère de restriction, mais encore à faire découvrir les lois mêmes de la pénétration en fonction du temps, de la vitesse et du chemin à chaque instant décrit,

par le projectile, dans l'intérieur du milieu. Cette théorie dont les résultats embrassent tous les faits d'expérience déjà mentionnés précédemment, est fondée sur des considérations analogues à celles qui ont été mises en avant dans un petit ouvrage de mécanique publié par l'un de nous, en 1829 (1), et qui sont en quelque sorte indiquées et justifiées par les phénomènes d'évasement qui accompagnent presque toujours, comme on l'a vu, la pénétration des corps durs dans les milieux compressibles.

Il résulte, en effet, de ces considérations, que, pour tous les cas intermédiaires entre ceux de la solidité et de la fluidité parfaites, la résistance à la pénétration des milieux doit être représentée par la somme de deux termes dont l'un, qui est constant, ne dépend que de la force de cohésion des parties, du frottement et de l'adhérence, et l'autre, qui est variable avec la vitesse du projectile, provient essentiellement de l'inertie des masses à déplacer et demeure proportionnel au produit du carré de cette vitesse par la densité; cette somme devant, en outre, être multipliée, suivant un principe généralement reçu, par la projection, sur un plan perpendiculaire à la direction du mouvement, de la portion de la face antérieure du mobile qui agit immédiatement sur le milieu, afin d'obtenir la résistance totale que ce dernier fait éprouver au boulet. Or, si l'on égale cette expression à la force motrice du projectile prise avec un signe contraire, et qu'on intègre par les méthodes connues, dans l'hypothèse où la forme de ce projectile resterait sensiblement constante à tous les instants, on trouve, en particulier, que le volume

---

(1) *Cours de Mécanique industrielle*, 1re partie, page 213, n° 231.

de l'espace qu'il décrit réellement dans le milieu, est proportionnel au logarithme de l'unité, suivie d'une quantité elle-même proportionnelle au carré de la vitesse initiale, et dont le coefficient a pour valeur le rapport des constantes qui multiplient respectivement les second et premier termes de la résistance. Et, comme pour les impressions profondes, le volume dont il s'agit est sensiblement proportionnel à l'enfoncement correspondant, tandis que, dans l'étendue d'application de la formule de M. Piobert, les forces vives imprimées aux boulets, sont sensiblement dans le rapport des charges de poudre, on voit comment cette formule s'accorde, pour ce cas particulier, avec les résultats de l'analyse, qui donne de plus la loi du mouvement à tous les instants de la pénétration.

D'ailleurs, soit qu'on suppose très-petite la vitesse du projectile, ou très-faible la masse des molécules du milieu auxquelles le mouvement est communiqué, soit qu'on admette, conformément à ce qui paraît avoir lieu dans le cas des bois, que les forces vives imprimées à ces molécules soient éteintes ou absorbées par la force de ressort des fibres, avant l'instant où le boulet échappe entièrement à leur action, la formule générale donnée par le calcul, fait également retomber sur le résultat des théories ordinaires qui supposent les enfoncements proportionnels au carré de la vitesse; et, ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'en la comparant avec la formule pratique de M. Piobert, elle conduit à supposer au rapport des second et premier termes de la résistance, une valeur moindre que les 0,00063 de l'unité, et qui serait sensiblement constante pour tous les cas d'application envisagés par les auteurs du Mémoire qui nous occupe.

Mais on n'insistera pas davantage sur ce rapprochement et cette discussion, qui seront développés par l'un de nous dans

un article spécial, et dont l'objet est ici seulement d'appeler l'attention de l'Académie sur la généralité des conséquences qui peuvent découler des résultats déjà obtenus par MM. Piobert et Morin, dans cette première partie de leurs recherches expérimentales. Il nous suffira d'ajouter que les mêmes considérations physico-mathématiques conduisent à une équation analytique très-simple de la surface du vide de pénétration, pour le cas des corps homogènes et ductiles, où cette surface offre, comme on l'a vu, un caractère si prononcé et si remarquable.

Analyse de la 2e partie du Mémoire concernant la pénétration et le choc des métaux.

La seconde partie du Mémoire qui nous occupe concerne les phénomènes de pénétration et de percussion des projectiles de l'artillerie contre la fonte de fer et le plomb, qui occupent comme les extrémités de l'échelle de dureté et de ductilité des métaux employés dans les arts; on va voir que les faits recueillis sur ces métaux, auxquels viendront se joindre, plus tard, les résultats des expériences entreprises par la commission de Metz sur le bronze et le fer malléable, ne sont, en eux-mêmes, ni moins curieux ni moins dignes d'intérêt que ceux dont vos commissaires ont déjà eu l'honneur de vous entretenir, outre qu'ils offrent, en ce moment, un haut degré d'opportunité, par suite des questions soulevées, en dernier lieu, sur la construction du matériel de l'artillerie et la préservation des moyens de défense des places de guerre et des vaisseaux de la marine militaire.

Les canons employés à ces nouvelles expériences sont les

pièces de 8, de 16 et de 24, les mêmes qui avaient servi précédemment et qui furent ici tirées à la distance de 20^{m}, sous des charges de poudre comprises entre la moitié et le 128e du poids des boulets qui étaient tous pleins. Les massifs contre lesquels ceux-ci venaient frapper étaient formés : 1° d'un bloc de plomb à peu près cubique, pesant 3000^{k}, et de 60 à 60^{c} de côté; 2° de différents blocs de fonte ayant de 12 à 36^{c} d'épaisseur, de 36 à 100^{c} de largeur, sur 100 à 260^{c} de longueur, et pesant de 1000 à 2000 kilogr. Nous rapportons ces dimensions parce qu'elles ont une influence très-grande sur les effets de la percussion et l'intensité absolue de la résistance, qui, ainsi qu'on l'a déjà fait observer, doit être moindre pour des milieux limités que pour des milieux indéfinis, à cause de la facilité qu'ont les molécules à se déplacer et à changer la forme extérieure des massifs. Néanmoins il convient de dire que ces blocs se trouvaient solidement appuyés de tous côtés, sauf sur celui où s'effectuait le tir, contre des pièces de bois et des masses de terre bien damées ou arc-boutées.

En outre de ces expériences spéciales, la commission d'artillerie dirigée par MM. Piobert et Morin a aussi eu l'occasion d'étudier divers effets de percussion produits par la rencontre mutuelle des boulets dans l'intérieur des massifs de terre contre lesquels on avait tiré précédemment, ou dans d'anciens exercices à feu du polygone de Metz. Toutes les circonstances de ces phénomènes remarquables et de ceux qu'ont offerts, en général, la rupture et la pénétration des boulets et des massifs métalliques, ont été indiquées avec beaucoup de précision, de clarté et détails, dans le Mémoire que nous analysons; mais les bornes de ce rapport ne nous

permettent pas de suivre les auteurs dans toutes les particularités des faits qu'ils décrivent.

1° *Déformation des projectiles, rupture et accidents qui l'accompagnent.* Dans le tir perpendiculaire contre les massifs en fonte, les boulets ont été brisés sous les plus petites vitesses en présentant néanmoins des circonstances physiques très-distinctes de celles qui ont eu lieu pour les grandes : à la vitesse de 70^m environ par seconde, répondant à la charge de $\frac{1}{128}$ du poids du boulet, la rupture s'opère comme dans le tir contre les maçonneries, c'est-à-dire par deux plans diamétraux à angles droits, passant par l'axe qui contient la trajectoire du projectile. A la vitesse de 100^m, relative à une charge de $\frac{1}{64}$, la partie antérieure du boulet de 16 a offert une dépression de plusieurs millimètres sur une étendue, en diamètre, de 6 à 7^c, et qui est devenue la base d'une sorte de noyau pyramidal, à 5 pans, dont le sommet paraît être placé au centre du projectile : ce noyau, faisant l'office d'un coin véritable, oblige le surplus de la masse à se partager en 5 parties, à peu près égales, suivant des plans méridiens passant par l'axe qui est parallèle à la direction du mouvement. La réunion et la juxta-position de ces fragments n'a pas, du reste, laissé apercevoir d'altération générale de forme sensible ; mais, tandis que leur surface de fracture méridienne présentait un aspect grenu et rugueux, celles qui leur étaient communes avec le noyau offraient, au contraire, une apparence métallique très-brillante et fibreuse, produite par le violent froissement ou frottement de glissement contre ce noyau dont les faces offraient d'ailleurs le même aspect.

A la vitesse de 150^m, et pour des vitesses de plus en plus grandes, le mode général de rupture reste à peu près le même,

si ce n'est que le nombre des fractures méridiennes augmente, et que la forme du noyau se rapproche davantage de celle d'un cône à base circulaire, dont elle diffère néanmoins en ce que les génératrices, au lieu d'être rectilignes, présentent, près de cette base, une légère courbure ayant sa convexité tournée vers l'axe. Mais une circonstance qui paraîtra surtout digne de remarque, c'est que le noyau offre, jusqu'à une certaine profondeur, une suite d'enveloppes, de couches coniques parallèles, d'épaisseurs sensiblement égales, et qui paraissent avoir glissé successivement les unes sur les autres, à mesure que l'impression faisait des progrès ou que de nouvelles zones de la surface du boulet venaient à se mettre en contact avec la surface plane extérieure du massif en fonte qui recevait le choc. Les saillies respectives de ces zones et les empreintes qu'elles produisaient dans le bloc dont il s'agit, enfin l'aspect brillant et fibreux des surfaces d'enveloppes ne laissent aucun doute sur la nature de ce phénomène de glissement successif.

Les auteurs donnent, dans une grande planche jointe à leur Mémoire, la représentation géométrique de ces divers effets de rupture, faite d'après un relèvement rigoureux, et ils rapportent, dans un tableau du texte, les dimensions, de longueurs et d'angles, relatives aux noyaux de rupture des différents boulets, et aux différentes charges de poudre : ces données les ont conduits à reconnaître : 1° que le nombre des enveloppes successives croît avec la vitesse de projection; 2° que la hauteur ou l'axe de l'enveloppe externe de ces noyaux décroît, pour chaque calibre, moins rapidement que la vitesse n'augmente ; 3° que les angles des génératrices courbes avec la base, qui demeurent compris entre 41 et 72°,

et diminuent plutôt qu'ils n'augmentent avec la grosseur du calibre, suivent, par rapport aux vitesses de projection, une marche de décroissement analogue à celle des hauteurs de noyaux.

Selon MM. Piobert et Morin, l'aspect brillant et fibreux des surfaces de fracture dont il a été parlé, ne serait qu'un simple effet mécanique et nullement le résultat d'une espèce d'affinage qu'aurait subi la pellicule externe de la fonte, par suite de la haute élévation de température produite par le froissement des parties; ils n'ont point d'ailleurs essayé de déterminer cette température ou plutôt la chaleur spécifique qui s'y rapporte, par des procédés directs; mais, ayant eu occasion de remarquer que, lors des plus fortes charges de poudre, répondant à des vitesses de 5 à 6 cents mètres par seconde, les bords tranchants des diverses enveloppes de noyaux se coloraient en bleu, ils ont estimé, d'après des indications un peu incertaines du métallurgiste allemand Karsten, que cette température devait être voisine de 600° centigrades. Nous ne devons pas dissimuler que cette évaluation a paru, à l'un de nos savants confrères dont la compétence ne saurait ici être contestée, tout au moins exagérée et mériter une vérification ultérieure; nous émettrons aussi, à ce sujet, le vœu que les auteurs saisissent la plus prochaine occasion d'observer, par un tir de nuit, les effets remarquables de lumière qui doivent être produits par le choc des boulets contre les masses métalliques de différentes natures.

Les effets de rupture qui viennent d'être signalés, la formation et le glissement successifs des enveloppes de noyaux, suffisent pour convaincre que les boulets perdent, aux environs du point choqué, la majeure partie de leur force d'élas-

ticité ou de ressort; ce fait est d'ailleurs constaté directement par le faible rejaillissement, en arrière, du projectile et de ses débris, ainsi que par le résultat des expériences en petit, sur les lois du mouvement et du frottement pendant le choc, entreprises, en 1833, par M. Morin, et dont il a été rendu un compte favorable à l'Académie par l'un de nous; mais il ne s'ensuit nullement, comme l'observent très-bien les auteurs du Mémoire qui nous occupe, que la force de ressort des parties éloignées du centre d'impression ait subi la même altération, ni que les débris des projectiles ne puissent s'échapper latéralement, avec une certaine vitesse, en raison de la décomposition de leur mouvement de glissement oblique sur le noyau et de la rotation qu'ils tendent à prendre au point de leur rencontre avec le bloc en fonte; l'expérience prouve, en effet, que cette vitesse est assez grande pour que les fragments aillent pénétrer, de toute leur épaisseur, les pièces de bois disposées autour du but, dans la vue de les arrêter.

Les boulets de 8 et de 24, tirés à la faible charge du $\frac{1}{16}$ et du $\frac{1}{24}$, contre la masse cubique de plomb dont les dimensions ont été indiquées, ne s'y brisent point, quoiqu'ils y produisent des impressions profondes; à la charge du $\frac{1}{8}$ et du $\frac{1}{12}$, ils se sont partagés en 3 ou 4 morceaux, suivant des plans méridiens passant par l'axe de l'évidement, et ces morceaux, par la divergence de leur mouvement, ont donné lieu à autant d'empreintes particulières. Déjà aussi des traces de dépression se montraient à la surface antérieure du boulet, et indiquaient la formation d'un petit noyau central et de ses enveloppes successives; mais, à la charge du $\frac{1}{6}$, répondant à une vitesse d'environ 370^{m} par seconde, les boulets se sont divisés en un très-grand nombre de parties, dont

aucune n'a rejailli à l'extérieur, et qui offraient des sillons assez profonds dans lesquels ce métal se trouvait comme inscrusté.

2° *Effets produits par la rencontre mutuelle des projectiles.* Les phénomènes remarquables de rupture déjà décrits pour les boulets qui, sous de petites vitesses, viennent choquer un massif en fonte, se reproduisent d'une manière analogue quand le choc s'opère contre un autre boulet en repos; c'est-à-dire qu'il y a aplatissement au contact et formation d'un noyau pyramidal, à cinq pans, dans chaque projectile, etc.; seulement, comme les vitesses de projection étaient généralement assez faibles et la convexité des deux surfaces très-forte, on n'a pas eu ici l'occasion de remarquer la formation de noyaux à base circulaire, ni d'enveloppes conoïdales successives.

Les obus ou boulets creux, choqués par des boulets creux ou pleins, déterminent généralement, au point de contact mutuel, une impression circulaire à laquelle correspond un noyau tronconique qui, par un effet de réaction, donne naissance à un second noyau pareil situé vers l'intérieur de l'obus et soudé par sa plus petite base au premier; mais le phénomène est accompagné de circonstances particulières qu'il serait trop long de décrire, et qui offrent, ainsi que toutes les précédentes, beaucoup de rapports avec celles qui, pressenties en quelque sorte par l'illustre Coulomb, ont été plus spécialement observées ensuite par MM. Rondelet et Gauthey, dans leurs essais sur de petits cubes de pierre soumis à un effort de compression, et par M. Vicat (1) dans

(1) *Recherches expérimentales sur les phénomènes qui précèdent ou ac-*

des expériences analogues sur les cylindres et les sphères en plâtre, en craie, ou en argile; expériences dont il a été rendu un compte détaillé à l'Académie, par notre savant confrère M. Girard. Ce rapprochement et celui auquel donne lieu également la rupture, par le choc, des massifs en fonte dont il va être parlé, méritent d'autant plus d'être remarqués par les physiciens et les géomètres, qu'ils montrent que la nature suit, dans la rupture des corps solides à contexture grenue, des lois simples et générales, dont l'étude attentive pourra conduire enfin à l'établissement d'une théorie satisfaisante de la résistance absolue et relative de cette espèce de corps.

3° *Effets physiques produits dans les milieux, résultats et lois des impressions.* Les parallélipipèdes de fonte dont on a ci-dessus rapporté les dimensions, ayant été soumis au choc dans le sens perpendiculaire à leur plus petite ou à leur plus grande face, ont subi, au contact, des impressions annulaires exactement moulées sur celles des boulets, et qui ont donné lieu également à la formation d'un noyau conoïdal accompagné de plusieurs enveloppes de glissement successif, offrant l'aspect brillant et fibreux déjà signalé : ce noyau, dont le sommet est situé à l'intérieur du massif, a encore ici agi comme un coin pour écarter les parties latérales qui se sont fendillées, à la surface, dans des directions rayonnées. La formation de ce même noyau et de ses enveloppes, dont le nombre croît, ainsi qu'on l'a vu, avec la vitesse, est donc un fait général qui sert à expliquer la rupture réciproque

---

compagnent la rupture, etc. ANNALES DES PONTS ET CHAUSSÉES, 2e semestre de 1833, p. 201.

des corps durs et la perte totale de l'élasticité au point où le choc s'opère.

Mais, indépendamment des ruptures qui ont lieu dans le voisinage des empreintes, il s'en produit ici d'autres très-remarquables, à de grandes distances de là, et qui n'ont aucune connexité apparente avec les premières, attendu qu'elles proviennent uniquement de la force de réaction ou de ressort conservée par les parties non directement atteintes : lors des expériences sur un châssis d'affût de côte en fonte, très-épais, des boulets de 8, tirés à la faible vitesse de 150^{m} par seconde, ont déterminé de larges fractures à des distances de $0^{m},5$ et $1^{m},6$ du point de choc. Les auteurs expliquent ces effets singuliers par la flexion générale, les nœuds et les ventres de vibration qui s'établissent dans certaines régions de la masse, et qui, ayant atteint la limite d'amplitude que comporte l'élasticité des parties, entraînent forcément des solutions de continuité : ces faits bien constatés leur font conclure que la fonte de fer, malgré sa grande ténacité, doit être proscrite de toutes les constructions militaires exposées au choc direct des projectiles, non-seulement à cause de son extrême fragilité, mais encore en raison des éclats dangereux qu'occasionnent sa rupture et celle des projectiles.

Le plomb étant un métal essentiellement mou et ductile, donne lieu à des effets de pénétration très-différents, et analogues, bien que moins prononcés, à ceux qui concernent les argiles plastiques dont nous avons déjà rendu compte : les boulets pleins qui s'y brisent souvent en éclats, ainsi qu'on l'a dit, produisent des impressions qui dépassent généralement leur diamètre en largeur et en profondeur, et qui sont accompagnées extérieurement d'un rebord ou soulèvement très-évasé et recourbé, produit par le refoulement de la ma-

tière du dedans au dehors de la cavité. Ces effets, est-il dit dans le Mémoire, donnent au vide de l'impression une forme analogue à celle de certains vases antiques de révolution, qui seraient ornés sur les bords de palmes dentelées, et dont l'aspect est ici d'autant plus agréable, que la matière, fraîchement dénudée, possède tout son éclat métallique.

Les volumes de ces vides et ceux des empreintes sur les blocs de fonte ont été relevés, avec les plus grands soins, par MM. Piobert et Morin, qui ont trouvé que leurs rapports avec les forces vives correspondantes des projectiles étaient sensiblement constants, comme pour le cas des maçonneries et du roc. La connaissance des valeurs numériques de ce rapport peut ici fournir à la pratique, des indications d'autant plus précieuses, que l'irrégularité des résultats concernant les profondeurs de pénétration, n'a pas permis aux auteurs d'appliquer leur formule d'interpolation au cas de la fonte et du plomb.

Analyse de la 3me partie du Mémoire, relative à des expériences directes sur la résistance des milieux.

Il nous reste à rendre compte à l'Académie, de la dernière partie du travail de MM. Piobert et Morin, consistant principalement en tableaux d'expériences faites sur la traction directe de sphères en fonte, au travers de différentes espèces de terres, afin d'apprécier, d'une manière absolue, la loi de leur résistance pendant le mouvement. Ces substances étaient renfermées dans une caisse prismatique, placée de niveau et ayant 2^{m},85 de longueur, 1^{m},5 de largeur et 1^{m},0 de hauteur; les projectiles de divers calibres, qui devaient les parcourir,

étaient traversés par une tige mince en fer, de 6^m de longueur, disposée suivant l'axe horizontal du coffre et destinée à communiquer le mouvement au projectile. Le surplus du dispositif et les procédés d'expérimentation étant absolument les mêmes que ceux dont M. Morin s'était servi, les années précédentes, dans ses expériences sur le frottement des corps, dont il a été rendu compte à l'Académie, vos commissaires croient devoir se borner à dire que, dans toute cette dernière série d'expériences faites sur l'argile et le sable de rivière, la résistance a été trouvée sensiblement constante et proportionnelle à l'aire du grand cercle des projectiles; résultat parfaitement d'accord avec tous ceux qui ont été obtenus dans les cas d'impressions produites par des corps animés de mouvements peu rapides : ici, en effet, le maximum de la vitesse n'a pas dépassé 6^m par seconde, et, pour d'aussi faibles valeurs, le 2me terme de l'expression générale de la résistance, dont il a été parlé plus haut, devient tout à fait négligeable vis-à-vis du premier qui ne dépend que du frottement et de la cohésion des parties.

Tout cet ensemble de faits, en apparence si discordants, tend, comme on voit, à prouver que la fonction très-simple dont il s'agit exprime les véritables lois de la résistance des milieux pénétrables.

Quant à l'énorme différence qui, pour une même espèce de terres, s'aperçoit entre les résistances, sur l'unité de surface, relatives, soit à ces dernières expériences, soit aux expériences déjà entreprises en 1833, par M. Morin, sur les lois du mouvement pendant le choc, soit enfin aux expériences, sur le tir des boulets à grandes vitesses, dont nous avons rendu compte au commencement de ce rapport, on ne peut

l'expliquer qu'en attribuant une influence tout aussi grande à l'état d'amollissement ou d'ameublissement des terres, aux dimensions absolues du massif et au mode dont il est appuyé ou contenu. Néanmoins cette considération, toute puissante qu'elle puisse paraître, ne saurait diminuer la surprise qu'on éprouve en voyant que les nouveaux résultats obtenus par la commission d'artillerie de Metz, concernant les profondeurs de pénétration des projectiles dans diverses natures de terres, sont généralement surpassés, de plus de la moitié, par les résultats analogues et comparatifs des nombreuses expériences anciennes. Ce fait, qui tient peut-être à la présence d'une plus grande quantité de sable dans les terres végétales ou argileuses des nouvelles expériences, serait d'autant plus grave, s'il était admis dans sa généralité, qu'il conduirait à diminuer considérablement les épaisseurs de parapets aujourd'hui en usage dans la construction des places de guerre.

Conclusion.

L'étendue que vos commissaires ont donnée au présent rapport, le soin qu'ils ont mis à analyser les différentes parties du Mémoire de MM. Piobert et Morin, seront suffisamment justifiés, aux yeux de l'Académie, par le haut but d'utilité des expériences entreprises sous leur direction ; par la multiplicité, la diversité même des faits que ces expériences ont révélés ; enfin par l'intérêt involontaire et très-vif qui s'attache à des phénomènes de destruction si propres à démontrer la puissance de l'industrie humaine. On a vu que ces officiers ne se sont pas bornés, comme il n'arrive que trop souvent, à

enregistrer, avec scrupule, une série de résultats commandés, en quelque sorte à l'avance, par la lettre d'un programme d'expériences ; qu'ils ont su tirer habilement parti de l'heureuse position où ils se trouvaient pour répandre du jour sur divers points encore obscurs de la théorie de la percussion et de la résistance des milieux à la pénétration ; qu'en un mot, le Mémoire qu'ils présentent à l'Académie, sur ces objets, ne sera pas une œuvre stérile en conséquences théoriques ou pratiques. Mais, tout en accordant aux auteurs le tribut d'éloges qu'ils méritent sous ces divers rapports, vos commissaires croient devoir rappeler , derechef, que le succès des expériences qu'ils ont dirigées est principalement dû à la libéralité avec laquelle M. le Ministre de la guerre a mis à leur disposition toutes les ressources nécessaires tant en personnel qu'en matériel. L'Académie n'a point oublié non plus les généreux encouragements accordés, par le même Ministre, à des expériences d'un autre genre et dont les résultats ont mérité son approbation, et elle fera des vœux pour qu'il continue à MM. Piobert et Morin le bienveillant appui dont ils ont besoin pour la suite de leur importante et difficile entreprise.

La publicité accordée à la partie scientifique de ces différents travaux, l'autorisation de les soumettre à votre tribunal impartial et éclairé, est aussi un fait qu'il faut signaler à la reconnaissance de tous les amis des lumières et du progrès. Il sera, n'en doutons pas, un puissant motif d'émulation pour les officiers qui seront désormais appelés à diriger des expériences relatives aux différentes branches des services militaires, et auxquels l'exemple de MM. Piobert et Morin servira à prouver que les théories de la science et l'esprit

d'observation sont non-seulement utiles, mais indispensables au perfectionnement des méthodes et de la pratique.

Sous les divers points de vue qui viennent d'être indiqués, vos commissaires pensent que le travail qui fait l'objet du présent rapport mérite les encouragements de l'Académie, et ils ont en conséquence l'honneur de vous soumettre la proposition d'en ordonner l'impression dans le *Recueil des savants étrangers.*

DUPIN, NAVIER *et* PONCELET, *Rapporteur.*

Paris, le 12 octobre 1835.

MÉTHODES

MATHÉMATIQUES ET EXPÉRIMENTALES

POUR DISCERNER LES MÉLANGES ET LES COMBINAISONS CHIMIQUES DÉFINIES OU NON DÉFINIES, QUI AGISSENT SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE; SUIVIES D'APPLICATIONS AUX COMBINAISONS DE L'ACIDE TARTRIQUE AVEC L'EAU, L'ALCOOL ET L'ESPRIT DE BOIS.

PAR M. BIOT.

Présenté le 11 janvier 1836.

§ Ier.

Exposition des influences moléculaires exercées sur la lumière polarisée par les mélanges et les combinaisons définies ou indéfinies; formules qui en expriment les lois observables.

DANS l'étude des phénomènes naturels, rien n'est plus rare que de trouver une action physique dont l'effet soit simple, mesurable, et propre aux groupes moléculaires constituants des corps, indépendamment de leur état d'agrégation actuel. Telle s'offre, par exemple, la gravitation, mais seulement quand elle s'exerce entre des systèmes matériels assez éloignés les uns des autres, pour que l'inégalité des forces émanées des divers points de leur masse puisse être considérée comme insensible. Car, alors, la résultante de ces forces élémentaires devient simplement proportionnelle

aux masses totales des systèmes, et réciproque aux carrés de leurs distances, en les considérant comme de simples points géométriques, quels que soient d'ailleurs le mode d'agglomération, ainsi que la forme des particules qui les composent. A des distances moindres, l'inégalité des forces élémentaires devenant physiquement comparable à leur intensité absolue, rend leur résultante sensiblement dépendante du mode d'agrégation des particules, ce qui en complique déjà l'expression et les effets. Enfin, à des distances moindres encore, la forme même des particules constituantes ne peut plus être négligée, et les difficultés du calcul deviennent inexprimables. Quelle que soit la nature de l'attraction chimique, comme elle n'est sensible qu'à de petites distances, la forme des groupes atomiques entre lesquels elle s'exerce doit trop souvent, si ce n'est toujours, avoir une influence analogue sur les résultantes qu'elle produit; et l'on peut déjà en voir les effets dans ces beaux phénomènes de capillarité que M. Savart a découverts, où l'eau, mise en mouvement près des termes de température dans lesquels sa polarité moléculaire est la plus sensible, se courbe en nappes subitement variées de volume et de forme, par le seul changement d'une fraction de degré du thermomètre centésimal. Que l'on imagine maintenant de semblables forces, s'exerçant de plus près, entre des groupes moléculaires de nature diverse, et les forçant brusquement en un seul système, avec des mutations soudaines d'état relativement à tous les agents impondérables, on aura les combinaisons chimiques, c'est-à-dire des phénomènes près desquels ceux de la précession des équinoxes ne sont que des jeux d'enfants. Remonter de ces effets complexes aux lois simples des forces élémentaires qui les produisent, semble

être un problème mille fois plus difficile que celui que Newton a résolu; et pourtant c'est le problème de la chimie.

Au milieu de cette complication inévitable, puisqu'elle est attachée à l'étendue même des masses sensibles sur lesquelles nous opérons, on voit, dans beaucoup de cas, apparaître une propriété physique qui offre toute la simplicité de l'attraction à de grandes distances. C'est le pouvoir qu'ont certains liquides de dévier les plans de polarisation des rayons lumineux proportionnellement à leur épaisseur. Car, en analysant cet effet, on trouve qu'il résulte d'une action propre, exercée individuellement par les groupes moléculaires qui se rencontrent sur le trajet du rayon transmis; action égale pour tous les groupes, si le liquide est homogène; et produisant aussi des déviations successives égales, parce que le plan de polarisation de chaque rayon simple se montre également déviable après avoir été dévié. Alors la déviation angulaire finie et totale éprouvée par ce plan à travers une épaisseur mesurable du liquide actif, est la somme des déviations infiniment petites successivement opérées par les groupes moléculaires que le rayon a rencontrés dans son trajet. En dégageant cette somme des particularités de réfrangibilité, de densité et de longueur, pour la ramener à des éléments toujours comparables, on en déduit une valeur angulaire proportionnelle à la déviation infiniment petite que produirait un seul groupe moléculaire constituant du liquide, agissant dans un état physique constant sur un même rayon. Cette valeur réduite est ce que j'ai appelé le *pouvoir rotatoire moléculaire des corps* (*).

(*) Mémoires de l'Académie des Sciences, tome XIII, 1817. *Recherches sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie;* lu en 1818.

Un caractère spécial de ce pouvoir, caractère que sa définition exige et que l'expérience confirme, c'est de rester invariable sous toutes les influences qui modifient seulement les distances mutuelles des groupes moléculaires, sans altérer intimement leur constitution. Ainsi, les huiles essentielles qui le possèdent, celles mêmes qui l'exercent en des sens contraires, peuvent être mêlées dans toutes proportions entre elles, ou avec d'autres qui ne le possèdent pas, ou même avec les huiles grasses qui en sont également dépourvues, et la somme des pouvoirs propres des particules actives donne toujours le pouvoir du mélange. Les sucres, les gommes, les camphres, dissous dans l'eau ou dans l'alcool, la fécule, simplement désagrégée par les acides faibles, et devenue ainsi soluble ou seulement suspensible dans l'eau sous le nom de dextrine, portent de même dans ces liquides leur pouvoir inaltére, tel qu'on l'observe dans les mêmes corps, soit solides, mais non cristallisés, soit liquéfiés par la chaleur, quand de si grandes modifications peuvent y être opérées sans changer intimement la constitution propre de leurs particules. Mais lorsque les groupes moléculaires actifs éprouvent un changement de constitution ou de composition chimique, on voit généralement leur pouvoir changer et acquérir des valeurs très-différentes. Ainsi, lorsque la dextrine se saccharifie sous l'influence des acides aidée de la chaleur, son pouvoir s'affaiblit subitement sans changer de sens, tandis que, dans les mêmes circonstances, celui de la gomme s'intervertit. Le pouvoir du sucre de cannes s'intervertit pareillement, mais en sens contraire, par l'action des acides, aidée, au besoin, d'une élévation de température; et, en présence de l'acide paratartrique, l'inversion a lieu, même à froid, instantanément; de sorte que, dans ces circonstances et dans une infinité d'autres,

les modifications chimiques qui surviennent dans le système, souvent sans y produire aucune variation apparente, sont immédiatement manifestées et rendues visibles par le changement d'action sur la lumière polarisée.

Quoique tous ces faits réunis suffisent bien pour montrer que l'action exercée ainsi sur la lumière polarisée est moléculaire, il n'est pas inutile de remarquer que ce caractère si important peut encore se conclure de la seule existence d'un sens propre dans les déviations ainsi imprimées, sous l'incidence normale, aux plans de polarisation des rayons. En effet lorsqu'un rayon de lumière, composé ou simple, est polarisé par réflexion suivant un certain plan, toutes les épreuves physiques qu'on peut lui faire subir, soit par réfraction, soit par réflexion, le montrent également modifiable vers la droite et vers la gauche du plan dont il s'agit. Donc, quand un pareil rayon pénètre perpendiculairement un liquide ou un gaz homogène, toutes les actions de masse que le milieu peut exercer sur lui, c'est-à-dire toutes celles dans lesquelles les diversités de forme, de constitution et de situation relative des particules sont supposées se compenser par leur multiplicité pour chaque élément de volume, toutes ces actions, dis-je, produisent des résultantes symétriques autour de la normale d'incidence; et ainsi elles ne sauraient imprimer au rayon une dissymétrie autour de cette normale. C'est pourtant ce qui arrive lorsque le milieu, gazeux ou liquide, produit la polarisation circulaire, puisqu'alors il dévie le plan de polarisation à droite ou à gauche du plan primitif, mais toujours dans un sens fixe pour le même rayon et le même état des particules matérielles, quels que soient les rapports de position ou de distance qu'on établisse entre elles, en les agitant,

ou les mêlant avec d'autres qui ne fassent que les séparer, sans les modifier chimiquement, et sans avoir elles-mêmes de pouvoir rotatoire. Un tel effet, croissant continûment, uniformément, avec le nombre des groupes moléculaires que le rayon traverse, exige donc que chacun d'eux produise sa part proportionnelle, quoique infiniment petite, dans la déviation totale qui s'observe à travers une épaisseur finie, et qu'il la produise toujours la même dans toutes les positions sous lesquelles il peut s'offrir au rayon. Alors la dissymétrie ainsi opérée se conçoit aisément, tandis qu'elle serait incompréhensible comme action de masse, ou, pour mieux dire, elle serait mécaniquement impossible(*).

(*) La réfraction, simple et double, est aussi un phénomène opéré par l'action successive des molécules qui constituent les corps. Mais ses particularités observables ne fournissent pas de données qui nous permettent d'en déduire la part individuelle pour laquelle chaque groupe moléculaire y contribue. Lorsqu'un élément de lumière simple, particule ou onde, passe obliquement d'un milieu A dans un milieu B, tous deux séparément homogènes, cet élément se meut d'abord en ligne droite dans A tant qu'il est à une distance sensible de B; à une certaine distance de B sa route commence à s'infléchir; et elle se courbe de plus en plus, jusqu'à ce que l'élément ait pénétré dans B à une autre certaine profondeur, après quoi il recommence à se mouvoir suivant une nouvelle ligne droite, inclinée d'un angle fini sur sa première direction dans A. Cet angle définitif est donc la somme intégrale de toutes les inflexions élémentaires successivement imprimées à la trajectoire par les particules des deux milieux A et B. Mais la portion curviligne de cette trajectoire nous étant insensible par sa petitesse, le progrès des inflexions qui caractériserait les actions moléculaires nous reste inconnu. Dans la polarisation circulaire opérée par les liquides homogènes, sous l'incidence normale, la déviation du plan de polarisation primitif, qui s'observe à travers une épaisseur finie du

Dans tous les corps actifs, le pouvoir rotatoire exercé sur les différents rayons simples est inégal. Dans tous, à la seule exception jusqu'ici connue de l'acide tartrique, cette inégalité suit une même loi, rendue évidente par l'identité des couleurs composées qui apparaissent quand on analyse la lumière polarisée blanche, transmise dans tous ces systèmes à travers des épaisseurs inverses de leur pouvoir. L'exception présentée à cet égard par l'acide tartrique est d'autant plus remarquable, que toutes ses combinaisons avec les bases salifiables, même avec l'acide borique, ont des pouvoirs rotatoires conformes à la loi générale, du moins dans les limites de précision que j'ai pu atteindre en comparant la série de leurs teintes avec celles que produisent tous les autres corps. Une particularité aussi spéciale dans le mode d'action propre, devait faire cependant espérer des nuances sensibles dans les influences exercées, si l'on engageait l'acide dans des combinaisons assez faibles pour qu'on pût graduer lentement, et par des variations appréciables, les modifications qu'il éprouverait.

---

liquide, est pareillement la somme intégrale de toutes les déviations élémentaires successivement opérées par les groupes moléculaires qui se trouvent sur le trajet du rayon. Mais la proportionnalité constante de cette somme à l'épaisseur de la masse du liquide traversée, et l'invariabilité de sa valeur dans toutes les diversités de position ou de distance qu'on peut donner aux groupes moléculaires, nous prouvent qu'elle est composée de déviations élémentaires égales. Alors la déviation totale observée, étant divisée par la densité et par l'épaisseur, donne une quantité proportionnelle à la déviation infiniment petite qu'opère chaque élément de la masse liquide, pris avec tous les principes qui le constituent : et, en mesurant les diverses valeurs de cette quantité pour diverses proportions pondérables connues des deux principes, on parvient à déterminer séparément leur action.

Aussi, de telles nuances existent-elles, et d'une nature à étendre les idées que l'on s'était faites jusqu'à présent des combinaisons physiques. Mais, pour développer ces conséquences, il faut avoir établi les relations mathématiques qui doivent exister entre les déviations opérées par un milieu fluide composé de deux principes moléculaires pris successivement en doses diverses, selon que ces principes se pénètrent par simple mélange, ou se combinent chimiquement, et selon qu'ils se combinent en proportion définie, ou indéfinie.

Pour plus de simplicité, supposons d'abord qu'un seul des deux principes soit doué de pouvoir rotatoire, l'autre étant inactif. Mis en présence, ils forment un liquide qui possède ce pouvoir à un certain degré, selon les proportions qui le constituent. On observe, pour ces divers dosages, les déviations diverses qu'éprouve le plan de polarisation d'un même rayon, par exemple de celui que transmettent les verres rouges, colorés par le protoxide de cuivre. Il s'agit de découvrir, d'après ces résultats, si les deux principes, mis en présence, se mêlent ou se combinent; c'est-à-dire si chacun d'eux conserve son état moléculaire propre, ou si une portion plus ou moins considérable de la masse s'unit en formant un groupe moléculaire nouveau.

Je commence par le cas du mélange qui est le plus simple. Désignons par $[\alpha]$ la déviation que la substance active seule imprimerait au rayon type, si elle était observée à travers une épaisseur d'un millimètre et avec une densité hypothétique égale à l'unité. Alors, si on lui donnait l'épaisseur l sans changer ses conditions moléculaires, la déviation deviendrait $[\alpha]\, l$. Puis, si l'on rapprochait ou écartait ses particules actives, de manière que sa densité, au lieu d'être 1, devînt δ,

son poids, à volume égal, varierait dans le même rapport; ainsi, dans un tube d'un diamètre donné, où l'épaisseur l resterait constante, ce poids serait proportionnel à δ, de sorte que la déviation $[\alpha]\, l$ deviendrait $[\alpha]\, l\, \delta$ pour cette densité. Concevons maintenant que δ exprime, non la densité de la substance pure, mais la densité actuelle du liquide mélangé, où elle entre seulement pour la proportion ε dans l'unité de poids. Alors, si cette substance est simplement mêlée au principe inactif, sans que la constitution de ses molécules soit changée, ou sans que les changements de cette constitution modifient leur action sur la lumière polarisée, leur effet total sera le même que si on les eût seulement raréfiées dans l'épaisseur l, suivant le rapport de l'unité à ε; et le poids total de la substance active compris dans cette épaisseur, pour un même tube, se trouvera affaibli en pareille proportion. Alors la déviation $[\alpha]\, l\, \delta$ qui serait produite par la substance pure, deviendra $[\alpha]\, l\, \varepsilon\, \delta$, pour la substance mêlée; et sa valeur ainsi réduite exprimera la déviation que l'on devra obtenir avec les éléments assignés. Soit donc celle-ci α, on aura

$$[\alpha]\, l\, \delta\, \varepsilon = \alpha, \qquad \text{d'où} \qquad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\, \delta\, \varepsilon}. \qquad (1)$$

Or, en désignant par P le poids absolu de la substance active employée, et par E celui de la substance inactive, on a

$$\varepsilon = \frac{P}{P+E}, \qquad \text{conséquemment } [\alpha] = \frac{\alpha.(P+E)}{P\, l\, \delta}. \qquad (1)$$

Ce sera donc la formule pour de simples mélanges. Si la substance active est observée pure, sans addition de E, E devient nul; et P disparaissant, il reste

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\, \delta};$$

ce qui est conforme à notre définition du pouvoir rotatoire moléculaire.

Dans le cas de simple mélange, l'état moléculaire propre des principes mélangés reste constant. Donc [α] doit alors rester constant dans l'équation précédente, quand on le déduit de déviations diverses, observées avec des proportions dissemblables de P et de E. Si cette constance n'a pas lieu, et que l'on trouve ainsi pour [α] des valeurs différentes selon les proportions employées des deux principes, il s'ensuivra qu'un même poids de la substance active exerce d'inégales déviations quand il est mêlé, dans des tubes de même diamètre, avec des proportions différentes de la substance inactive. Il y aura donc alors une influence moléculaire de l'une sur l'autre, modifiant l'action moléculaire propre, au moins de l'une d'elles, dans tout ou partie de la masse mêlée; ce qui est le vrai caractère des réactions chimiques ou combinaisons.

Mais la réciproque de cette proposition ne serait pas exacte; c'est-à-dire que les valeurs de [α] peuvent se trouver constantes pour toutes les proportions des deux substances, quoique celles-ci fussent réellement combinées. Car cela arriverait, par exemple, si le nouveau groupe atomique résultant de la combinaison n'exerçait de pouvoir rotatoire qu'en raison de la quantité pondérable de la substance active qu'il renferme, et que l'énergie propre de cette substance y demeurât la même qu'elle était hors de la combinaison. Il paraît qu'il en est ainsi dans la combinaison solide que l'essence de térébenthine forme avec l'acide hydrochlorique, et qui est connue sous le nom de camphre artificiel. Malgré la grande modification qui s'opère alors dans l'état primitif des deux

substances, si l'on dissout le produit dans l'alcool et qu'on observe son action rotatoire sur la lumière polarisée, non-seulement elle se trouve de même sens que celle de l'essence, mais encore, si l'on considère celle-ci comme s'y trouvant dans son état moléculaire primitif, avec le même pouvoir rotatoire qu'elle exerce dans cet état, et qu'on la suppose seule agissante dans la solution alcoolique, comme si ses molécules étaient simplement disséminées parmi celles de l'acide hydrochlorique et de l'alcool, dans les conditions actuelles de densité du système, la déviation α calculée par la formule $[\alpha] l \varepsilon \delta$ se trouve représenter la rotation réelle aussi exactement qu'il est possible de les comparer; et ainsi, pour la lumière polarisée, ce cas ne saurait se distinguer d'un simple mélange, quoiqu'il y ait bien évidemment combinaison, puisque l'essence et l'acide mis ainsi en présence se solidifient mutuellement. J'ai rapporté ce résultat dans mon Mémoire déja cité de 1818; et les déterminations plus précises que l'on a obtenues depuis sur la composition du camphre artificiel, n'ont fait que rapprocher encore davantage la valeur calculée de α de celle que j'avais obtenue par l'observation. Je me propose de reprendre cette expérience avec les procédés perfectionnés que j'emploie aujourd'hui, afin de savoir si, dans un pareil degré de combinaison, la constance du pouvoir rotatoire est tout à fait rigoureuse ou seulement très-approchée. Mais cette dernière supposition, qui, du moins, n'est pas douteuse, suffit pour qu'on doive théoriquement admettre la possibilité d'une combinaison chimique où le pouvoir rotatoire des éléments ne serait pas altéré; et, alors, l'épreuve de la lumière polarisée ne pourrait évidemment pas la faire distinguer d'un simple mélange.

En exceptant ce cas, probablement très-rare, toute formation, même partielle, d'un système moléculaire nouveau, sera manifestée immédiatement par les variations de [α]; du moins, si l'on varie les proportions pondérables des deux principes entre des limites suffisamment étendues. Et alors la loi numérique de ces valeurs pourra même faire reconnaître si la combinaison qui se forme s'opère en proportions définies, ou non définies.

Pour établir cette nouvelle conséquence dans des conditions qui soient d'abord les plus simples possibles, concevons qu'ayant pris un poids constant E de la substance inactive, qui sera, si l'on veut, de l'eau, de l'alcool, de l'esprit de bois, etc., on introduise la substance active par doses d'abord très-petites et graduellement croissantes, telles que $\frac{1}{100}$ E, $\frac{2}{100}$ E,... et ainsi de suite, tant que le système mixte pourra rester observable. Puis, admettons qu'une combinaison s'opère entre les deux éléments de la solution. Elle aura nécessairement lieu en proportion définie ou non définie; c'est-à-dire, chaque centième de la substance active, successivement introduit, s'unira fixement à la portion de E qui convient pour saturer complétement son affinité, et laissera le reste de la substance inactive libre ou à l'état de dissolvant : c'est le cas des combinaisons définies; ou bien le premier centième de la substance active que l'on introduira, se distribuera également entre toutes les particules de E, formant ainsi une combinaison uniforme non saturée; et, ensuite, chaque nouveau centième se répartira de même entre toutes les molécules du système précédent, formant une autre combinaison uniforme de doses différentes. Alors, si l'union chimique des deux substances continue à s'opérer ainsi unifor-

mément à toutes doses, la combinaison formée sera complétement indéfinie. Mais on peut encore concevoir théoriquement que son progrès soit limité à certaines proportions fixes, avec lesquelles l'affinité mutuelle des deux substances se trouve complétement satisfaite; de sorte qu'au delà de ce terme, les quantités de la substance active ultérieurement ajoutées, ne feraient plus que se mélanger avec le système fixe sans changer sa constitution moléculaire. Voyons si les caractères optiques pourraient distinguer ces systèmes progressivement variables, d'avec les premiers où la combinaison est *toujours* fixe dans ses proportions.

Pour ceux-ci d'abord, il faut y distinguer trois phases successives; selon que la quantité absolue P de la substance active introduite trouve, dans E, une quantité qui excède son affinité de saturation, ou l'égale, ou lui est inférieure. Parcourons ces trois périodes pour en calculer les résultats apparents.

Dans la première, P s'unit à une certaine portion de E qui a avec P un rapport défini, que nous pouvons exprimer par n, n étant constant. Cette portion de E est donc ici n P. Le poids de la combinaison formée est $P + nP$, ou $(n+1)P$; et sa proportion pondérable dans le système est $\frac{(n+1)P}{P+E} = \varepsilon$. Le reste $E - nP$ de la substance inactive demeure libre, ou à l'état de dissolvant. Donc, en représentant par $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire moléculaire de la combinaison ainsi formée, on devra la considérer comme étant seule active dans le poids $P + E$ du système; de sorte qu'en observant la densité actuelle δ de celui-ci, et la déviation α qu'il exerce sur le rayon

type, dans un tube de la longueur l, on aura, comme dans la page 101,

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = \frac{\alpha.(P+E)}{(n+1)P.l.\delta};$$

d'où l'on tire

$$(n+1)[\alpha] = \frac{\alpha(P+E)}{P.l.\delta}. \qquad (2)$$

Le premier membre de cette équation est composé de deux facteurs constants : l'un $[\alpha]$, par sa définition même; l'autre, $n+1$, par le caractère de proportions fixes attribué à la combinaison. Il faudra donc, si ce caractère existe, que le second membre de l'équation, qui est entièrement composé de quantités observables, se trouve aussi constant pour toutes les diverses valeurs de P qui peuvent être saturées par E. Mais, jusque-là, l'existence de cette condition ne pourra pas encore faire discerner la combinaison définie d'avec un simple mélange, puisque les facteurs constants $[\alpha]$ et $n+1$ sont tous deux inconnus, et joints ensemble dans leur produit, qui est seul donné par les observations. Le dernier cas d'application de la formule actuelle est évidemment celui où la quantité E tout entière est employée à saturer P, ce qui donne $E = nP$; alors le facteur $n+1$ disparaît des deux membres par la division, et il reste seulement

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}. \qquad (3)$$

Si l'on pouvait, par quelque moyen chimique, saisir ce point précis de la saturation complète, l'équation particulière qui s'y rapporte donnerait séparément $[\alpha]$; après quoi l'équa-

tion plus générale (2) ferait connaître n. On aurait ainsi, par les seuls phénomènes optiques, le pouvoir moléculaire de la combinaison, et le multiple défini suivant lequel elle s'opère; multiple dont la valeur pourrait n'être pas toujours déterminable par des expériences de dosage.

Supposons maintenant ce point de saturation de E dépassé; et, continuant d'augmenter la quantité P de la substance active, admettons que, jusqu'à un certain degré d'excès de P, le système continue à rester diaphane et observable, sans précipiter. Puis, calculons les déviations optiques qu'il devra successivement produire avec ces doses diverses, en conservant toujours aux deux substances en présence le même mode de combinaison chimique défini, que nous leur avons attribué précédemment.

Alors ce sera le poids P qui se séparera en deux parties. L'une $\frac{E}{n}$ saturée par E, n étant le même que précédemment, ce qui formera la combinaison $\frac{E}{n} + E$; l'autre $P - \frac{E}{n}$ qui restera libre dans le système avec son état primitif. Si donc cette substance, que nous avons appelée active, exerçait dans cet état un pouvoir propre exprimé par $[a]$, elle le conservera tel dans le système pour la portion $P - \frac{E}{n}$ qui ne trouve pas à s'y combiner. La proportion pondérable de celle-ci dans le système étant $\frac{P - \frac{1}{n}E}{P + E}$, elle produira une déviation exprimée par $[a] . l . \delta . \frac{P - \frac{1}{n}E}{P + E}$, dans les conditions d'épaisseur et de densité où le système entier s'observe. De son côté, la combinaison $\frac{E}{n} + E$ agissant avec le même pouvoir de rota-

tion $[\alpha]$ que nous lui avons reconnu précédemment, produira, dans les mêmes circonstances, une déviation exprimée par $[\alpha]\, l.\, \delta.\, \frac{E+\frac{1}{n}E}{P+E}$. La déviation totale observée α sera donc la somme de ces déviations partielles; ce qui donnera la relation

$$[a]\,\frac{l\,\delta.\left(P-\frac{1}{n}E\right)}{P+E}+[\alpha]\,\frac{l\,\delta.\left(E+\frac{1}{n}E\right)}{P+E}=\alpha;$$

d'où l'on tire

$$[a]+\left[\frac{[\alpha]\,(n+1)-[a]}{n}\right].\ \frac{E}{P}=\frac{\alpha\,(P+E)}{P.\,l\,\delta}. \qquad (4)$$

$[a]$ est constant, comme étant le pouvoir rotatoire propre de la substance active; et, de plus, il sera déterminable par l'expérience, si l'on peut l'observer isolée. Le facteur complexe $\left[\frac{[\alpha]\,(n+1)-[a]}{n}\right]$ est pareillement constant d'après la nature des termes qui le composent. Ainsi, le premier membre de l'équation varie proportionnellement au rapport $\frac{E}{P}$; conséquemment, le second membre doit satisfaire à la même condition, si le mode de combinaison est défini comme nous l'avons supposé. Pour le savoir, il suffira donc de calculer les valeurs de ce second membre, pour des valeurs dissemblables de P et de E, avec les éléments α, l, δ, que l'observation donne, et de voir s'il se construit par les ordonnées d'une ligne droite dont $\frac{E}{P}$ soit l'abscisse. Ce sera le caractère de la proportion définie. Cette ligne droite étant trouvée donnera les valeurs des constantes $[a]$ et $\frac{[\alpha](n+1)-[a]}{n}$. Mais on a vu que les expériences faites avec des proportions de P inférieures à

$\frac{E}{n}$ font connaître le produit $[\alpha]$ $(n+1)$. Cette première détermination, jointe aux deux autres, donnera donc les valeurs séparées de $[a]$, $[\alpha]$ et n, c'est-à-dire le pouvoir moléculaire propre de la substance active, celui de la combinaison qu'elle forme avec la substance inactive, enfin le rapport défini suivant lequel cette combinaison s'opère. On voit en outre que, dans toutes les phases que peut parcourir le système combiné, les valeurs de la fonction $\frac{\alpha.(P+E)}{P.l.\delta}$ peuvent être représentées par les ordonnées de deux lignes droites qui se coupent, et qui ont pour abscisses les valeurs de $\frac{E}{P}$. La première droite a lieu quand P est moindre que $\frac{E}{n}$, ce qui laisse un excès de E. Alors la droite est parallèle à l'axe des abscisses, et a pour ordonnée constante le produit $[\alpha]$ $(n+1)$. La seconde droite a lieu quand P surpasse $\frac{E}{n}$, ce qui laisse un excès de P. Alors elle est oblique à l'axe des x. C'est celle que nous venons de définir par son équation. Le point où les deux droites se coupent répond au cas spécial $E = nP$, pour lequel P et E se saturent mutuellement d'une manière complète.

Il est facile d'étendre ces formules au cas où les deux substances mises en présence auraient l'une et l'autre un pouvoir de rotation propre. La première droite seule changerait et deviendrait généralement, comme la seconde, oblique à l'axe des abscisses. En effet, représentons par $[b]$ le pouvoir de rotation propre à la seconde substance que nous avions d'abord supposée inactive. Alors, dans la première phase du problème où E est en excès, la portion de E que P laisse libre, et qui est $E - nP$, produirait additionnellement

la déviation qui convient à sa nature et à sa proportion dans le système, proportion qui est $\frac{E - nP}{P + E}$; cette déviation additionnelle est donc $[b]\, l\,\delta\, \frac{(E - nP)}{P + E}$. D'autre part, la combinaison $P + nP$ qui s'est formée, produira, comme précédemment, la déviation $[\alpha]\, l\,\delta\, \frac{(P + nP)}{P + E}$. En additionnant ces deux quantités, on a la déviation totale observable qui devient,

$$[\alpha]\, l\,\delta\, \frac{(P + nP)}{P + E} + [b]\, l\,\delta\, \frac{(E - nP)}{P + E} = \alpha;$$

d'où l'on tire, pour cette première phase de la combinaison, où E est en excès,

$$[\alpha](n + 1) - n[b] + [b]\frac{E}{P} = \frac{\alpha.(P + E)}{P\, l\,\delta}. \quad (5)$$

On a ensuite, comme précédemment, pour la seconde phase où P est en excès à son tour,

$$[a] + \left[\frac{[\alpha](n + 1) - [a]}{n}\right]\frac{E}{P} = \alpha.\frac{(P + E)}{P\, l\,\delta}. \quad (5)$$

Ces deux formules rentrent l'une dans l'autre quand on change P en E, $[b]$ en $[a]$, et n en $\frac{1}{n}$, parce qu'en effet toute la différence des rôles remplis par les deux substances tient à l'inversion de ce rapport. Par suite, les premiers membres deviennent identiques au point de saturation complète où $E = nP$. Enfin, quand $[b]$ est nul, la première équation rentre dans la formule (2) de la page 106. Cela devait, en effet, ar-

river, puisqu'alors la substance E devient inactive, comme nous l'avions d'abord supposé.

Dans le cas plus général que nous considérons ici, on voit que les équations (5) renferment quatre constantes inconnues; savoir : $[a]$; $[b]$; $[\alpha]$; et n. Mais aussi la suite des valeurs numériques de $\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$, ou leur construction graphique pour chacune des deux phases que le système parcourt, fera connaître les deux coefficients de chacune des droites exprimées par ces équations; et ainsi l'on en pourra conclure aisément les valeurs des quatre inconnues physiques du problème, savoir, les pouvoirs de rotation moléculaires des deux substances isolées, celui de leur combinaison, et le rapport numérique défini suivant lequel elle s'opère. Si l'une des deux substances, ou toutes les deux, sont isolément observables, on obtiendra ainsi directement $[a]$ et $[b]$. C'est aussi ce que montrent nos deux équations, en supposant P nul dans la première, puis E nul dans la seconde; car elles donnent alors directement $[b]$ et $[a]$ par des expressions pareilles à celles de la page 101 pour le cas des substances observées isolément.

Examinons maintenant le second mode possible des combinaisons, celui où elles s'opèrent en proportions continuellement variables, soit que leur variabilité ait une limite fixe ou n'en ait pas.

Alors, tant que cette variabilité existe, il devient impossible d'assigner, *à priori*, le pouvoir de rotation qui sera exercé par chacune des combinaisons qui se succèdent. Car ce pouvoir ne dépendra pas seulement des pouvoirs propres que chacune des deux substances exerce, de leurs proportions dans le système, et d'un nombre limité de résultats

déterminables par autant d'expériences, comme dans le cas des combinaisons définies. Il formera réellement, pour chaque dosage, une nouvelle inconnue, dépendante des propriétés que possédera le groupe moléculaire nouveau, produit par l'affinité incomplétement satisfaite. Tout ce que l'on pourra faire dans cette indétermination, et la solution de la question en sortira d'elle-même, ce sera de calculer les valeurs successives de $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, d'après les observations, et de voir si, dans la variété des dosages qu'on peut établir, elles suivent la forme linéaire exprimée par les équations (5). Car, si cette forme satisfait constamment, il en faudra conclure que la combinaison s'opère en proportion définie dont *n* est le multiple, et $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire. Si, au contraire, les valeurs successives de $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ ne satisfont plus comme ordonnées à deux relations rectilignes dont $\frac{E}{P}$ est l'abscisse; si elles en diffèrent de quantités régulièrement progressives, qui sortent des limites d'erreur que l'on peut supposer aux observations, il faudra conclure que, pour ces cas, la combinaison n'est plus opérée en proportions fixement définies, mais graduellement variables; et il restera à chercher, soit numériquement, soit par construction, dans la série de ces valeurs, quelque loi empirique qui en représente continuement le mode de variabilité.

Les combinaisons définies et non définies peuvent encore être distinguées les unes des autres par une expérience fort simple. Prenez deux combinaisons liquides définies, de même nature chimique, mais de dosages divers, où le même principe soit en excès. Si vous les mêlez, elles ne réagiront point

l'une sur l'autre; car le principe saturé l'étant complétement dans toutes deux, sa désunion ne s'opérerait que pour se reformer en proportion pareille; et, ainsi, elle n'aura pas lieu. Mais si la combinaison des deux principes n'est pas définie, et s'opère par une répartition uniforme entre les masses en présence, le mélange des deux liquides de dosages divers nécessitera une réaction, pour que le nouvel état d'uniformité s'établisse. Or, ces deux cas produiront des effets très-différents sur la lumière polarisée.

Pour le faire voir, supposons que le principe dont nous avons désigné le poids par E soit celui qui se trouve en excès dans les deux combinaisons définies que l'on mélange. Les déviations qu'elles produisent seront alors séparément assujetties à la première des équations (5). Nous les représenterons par α', α'', pour un même tube de la longueur l; et, généralement, nous marquerons ainsi d'un ou deux traits les éléments physiques qui se rapportent à la première ou à la seconde solution. En outre, pour plus de simplicité, nous considérons les quantités $P' + E'$, $P'' + E''$, comme exprimant les poids mêmes de chaque solution qui remplissent complétement notre tube, dont nous appellerons le volume, V. Cela posé, nous prenons un poids Q' de la première solution, un poids Q'' de la deuxième, et les ayant réunis dans un même vase, nous nous servons du mélange pour remplir le tube l. Désignons alors par q', q'', les poids de chaque solution que ce tube renferme. Ils seront entre eux évidemment comme Q' à Q''; et, en nommant δ''' la densité actuelle du mélange, on aura pour ces trois cas successivement considérés,

$$\delta' = \frac{P' + E'}{V} \qquad \delta'' = \frac{P'' + E''}{V} \qquad \delta''' = \frac{q' + q''}{V}.$$

Maintenant, les deux combinaisons mélangées étant supposées définies, il n'a pas dû s'opérer entre elles de réaction chimique. Conséquemment chaque solution produit, dans le système mixte, la même déviation qu'elle opérerait isolément, *dans le même tube,* avec le même poids. Ainsi, pour la première, la déviation isolée étant α' avec le poids $P'+E'$, elle sera, avec le poids q', $\alpha' . \frac{q'}{P'+E'}$. De même, pour la seconde, qui agit avec le poids q'' dans le système mixte, la déviation opérée sera $\alpha'' . \frac{q''}{P''+E''}$. La somme de ces effets partiels compose la déviation totale qui s'observe dans le tube dont il s'agit. Nommant donc celle-ci α''', on aura

$$\alpha''' = \frac{\alpha' q'}{P'+E'} + \frac{\alpha'' q''}{P''+E''}. \qquad (6)$$

Cette expression est en effet la même que l'on tirerait de la première des équations (5), si l'on y introduisait directement les proportions constituantes du mélange supposé. Car les poids respectifs des deux principes y seraient évidemment,

pour la substance P... $q' . \frac{P'}{P'+E'} + q'' . \frac{P''}{P''+E''}$,

pour la substance E... $q' \frac{E'}{P'+E'} + q'' \frac{E''}{P''+E''}$.

En les substituant pour P et E dans l'équation citée, où δ devient δ''', et $P+E$, $q'+q''$, on tirera

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha'''}{l} = \Big[[\alpha](n+1) - n[b]\Big]\left[q' . \frac{P'}{P'+E'} + q'' . \frac{P''}{P''+E''}\right] . \frac{\delta'''}{q'+q''} \\ + [b] . \left[\frac{q' . E'}{P'+E'} + \frac{q'' E''}{P''+E''}\right] \frac{\delta'''}{q'+q''}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Mais, d'après les expressions des densités trouvées plus haut, $\frac{\delta'''}{q'+q''}$ est égal à $\frac{1}{V}$, et ce rapport a aussi pour équivalents $\frac{\delta'}{P'+E'}$; $\frac{\delta''}{P''+E''}$: remplaçons-le dans chaque terme de l'équation précédente par l'expression de même indice, il viendra

$$\frac{\alpha'''}{l}=\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big]\frac{P'\delta'}{(P'+E')}\cdot\frac{q'}{P'+E'}+[b].\frac{E'\delta'}{P'+E'}\cdot\frac{q'}{P'+E'}$$
$$+\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big]\frac{P''\delta''}{P''+E''}\cdot\frac{q''}{P''+E''}+[b].\frac{E''\delta''}{P''+E''}\cdot\frac{q''}{P''+E''}.$$

Or, en calculant les valeurs de α' et α'' par la même équation (5), d'après les proportions de chaque principe qui y correspondent, on a

$$\frac{\alpha'}{l}=\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big]\frac{P'\delta'}{(P'+E')}+[b].\frac{E'\delta'}{P'+E'}$$
$$\frac{\alpha''}{l}=\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big]\frac{P''\delta''}{P''+E''}+[b].\frac{E''\delta''}{P''+E''}.$$

Substituant donc ces valeurs dans l'équation précédente, et supprimant le dénominateur commun l, il reste

$$\alpha'''=\alpha'.\frac{q'}{P'+E'}+\alpha''\frac{q''}{P''+E''}.$$

ce qui est précisément l'équation (6). Voilà donc un caractère des combinaisons définies qu'il sera facile de constater. Car, lorsqu'on aura ainsi formé deux solutions de même nature, mais de divers dosages, où le même principe sera en excès, il n'y aura qu'à observer séparément les déviations α', α'', qu'elles produisent dans un tube donné, avec leurs densités actuelles δ', δ''; puis les mêler dans un rapport connu de poids, et observer encore dans ce même tube la déviation α''' produite

par le mélange, avec la nouvelle densité δ'''. Si cette dernière déviation α''' n'est pas conforme à l'équation (6), les deux solutions réagissent l'une sur l'autre, et la combinaison n'est pas définie. S'il y a conformité, et si elle se soutient pour les divers mélanges du même genre que l'on peut faire, les groupes moléculaires des deux solutions y portent leurs pouvoirs inaltérés. Ainsi, elles ne se modifient pas mutuellement, et alors elles sont définies; ou bien, si elles se modifient, c'est en conservant à leurs nouveaux groupes exactement, et constamment, le même pouvoir que les groupes primitifs possédaient; ce qui doit être une exception infiniment rare, si même elle est possible chimiquement.

Il ne reste donc qu'à montrer comment on peut déduire des expériences tous les éléments qui entrent dans l'équation (6) pour pouvoir la vérifier numériquement. Cela est évident d'abord pour les valeurs de α', α'', α''', puisque ce sont les déviations mêmes qu'opèrent isolément les deux solutions et leur mélange, quand on les observe dans un même tube de la longueur l (*). Quant aux rapports $\frac{q'}{P'+E'}$, $\frac{q''}{P''+E''}$, ils ne sont pas difficiles à calculer. Car, les quantités pondérables abso-

(*) Cette identité du tube d'observation n'a pas besoin d'être réalisée matériellement, ce qui serait souvent impraticable. Mais on peut toujours y réduire, par le calcul, les résultats observés dans un tube quelconque; puisque le même liquide, dans un état physique constant, produit des déviations proportionnelles aux longueurs des tubes où on l'observe. Soit donc généralement L la longueur du tube dont on s'est servi, et α la déviation qu'on y a observée; $\frac{\alpha l}{L}$ sera celle que l'on aurait obtenue avec un tube de la longueur l.

lues des deux solutions qui composent le mélange étant observées et égales à Q', Q'', si l'on y joint sa densité actuelle δ''', qui est pareillement observable, on aura évidemment les deux relations

$$\frac{q'}{q''}=\frac{Q'}{Q''} \qquad q'+q''=V.\delta''',$$

d'où l'on tire

$$q'=V\delta'''.\frac{Q'}{Q'+Q''} \qquad q''=V\delta'''.\frac{Q''}{Q'+Q''}.$$

En divisant respectivement ces quantités par les valeurs de $P'+E'$ et de $P''+E''$ déduites des densités observables des deux substances, le volume V du tube disparaît, et l'on a

$$\frac{q'}{P'+E'}=\frac{\delta'''}{\delta'}.\frac{Q'}{Q'+Q''}; \qquad \frac{q''}{P''+E''}=\frac{\delta'''}{\delta''}.\frac{Q''}{Q'+Q''}$$

Ce qui étant substitué dans l'équation (6), elle devient

$$\alpha'''=\alpha'\frac{\delta'''}{\delta'}.\frac{Q'}{Q'+Q''}+\alpha''\frac{\delta'''}{\delta''}.\frac{Q''}{Q'+Q''} \qquad (6)$$

et, sous cette forme, elle ne contient plus que des éléments déterminables par la balance ou par la mesure des déviations.

La simplicité de cette équation résulte évidemment de ce que, dans l'épreuve qu'elle exprime, les deux solutions que l'on mêle ne réagissent point chimiquement l'une sur l'autre, le même principe étant supposé en excès dans toutes deux. Mais on pourrait également concevoir que l'on mêlât ensemble deux solutions telles que le principe P fût en excès dans l'une et le principe E dans l'autre. Alors il y aurait nécessairement réaction, puisque les portions excédantes des deux principes

se trouvant mises en présence dans le mélange, se combineraient ensemble jusqu'à la complète saturation du principe le moins abondant. La nouvelle combinaison ainsi formée substituerait donc son pouvoir propre aux pouvoirs que les portions précédemment libres des deux principes exerçaient primitivement dans chaque solution. Toutefois, comme ce changement d'état, éprouvé par une portion du système, doit, par hypothèse, s'opérer aussi en proportion définie, suivant le même multiple n qui a lieu déjà dans chaque solution isolée, la déviation résultante peut encore se calculer d'avance d'après les proportions connues des deux solutions. L'expression en est seulement un peu plus composée que dans le cas où il n'y a point de réaction chimique.

Pour fixer les idées, nous supposerons que le principe E est en excès dans la première solution, et le principe P dans la seconde; en sorte qu'elles se trouvent respectivement assujetties à la première et à la seconde des équations (5), page 110. On prend de l'une le poids Q', de l'autre le poids Q'', comme précédemment; et après les avoir mêlées dans ce rapport, on remplit du mélange le tube l où elles avaient été d'abord isolément observées. Le volume V de ce tube contient alors un certain poids q' provenant de la première solution, et un autre poids q'' provenant de la seconde, ces deux poids inconnus ayant entre eux le même rapport que les poids mélangés. Nommant donc δ', δ'', les densités actuelles des deux solutions, et δ''' celle du mélange après que la réaction chimique s'est complétement opérée, on aura, comme précédemment,

$$\delta' = \frac{P'+E'}{V}; \qquad \delta'' = \frac{P''+E''}{V}; \qquad \delta''' = \frac{q'+q''}{V},$$

et les poids absolus de chaque principe contenus dans $q'+q''$ seront de même

pour la substance P, $q' \cdot \frac{P'}{P'+E'} + q'' \frac{P''}{P''+E''}$,

pour la substance E, $q' \cdot \frac{E'}{P'+E'} + q'' \frac{E''}{P''+E''}$.

Maintenant, ces quantités, en se mêlant, réagissent l'une sur l'autre; et, après que leur affinité mutuelle s'est satisfaite autant que possible, il y a généralement un des deux principes qui reste en excès. Supposons que ce soit E; alors la déviation α''' opérée par le mélange avec l'épaisseur l devra être calculée par la première des équations (5); de sorte que l'on aura, comme précédemment, l'équation (7), c'est-à-dire,

$$\frac{\alpha'''}{l} = \Big[[\alpha](n+1) - n[b]\Big]\left[\frac{q'P'}{P'+E'} + \frac{q''P''}{P''+E''}\right]\frac{\delta'''}{q'+q''}$$
$$+ [b]\left[\frac{q'E'}{P'+E'} + \frac{q''E''}{P''+E''}\right]\frac{\delta'''}{q'+q''},$$

laquelle se transformera de même en

$$\frac{\alpha'''}{l} = \Big[[\alpha](n+1) - n[b]\Big]\frac{P'\delta'}{P'+E'} \cdot \frac{q'}{P'+E'} + [b] \cdot \frac{E'\delta'}{P'+E'} \cdot \frac{q'}{P'+E'}$$
$$+ \Big[[\alpha](n+1) - n[b]\Big]\frac{P''\delta''}{P''+E''} \cdot \frac{q''}{P''+E''} + [b]\frac{E''\delta''}{P''+E''} \cdot \frac{q''}{P''+E''}.$$

La première ligne du second membre est encore égale au produit de $\frac{\alpha'}{l}$ par $\frac{q'}{P'+E'}$, comme précédemment; parce que le principe E étant encore supposé ici en excès dans la solution n° 1, on a toujours pour elle

$$\frac{\alpha'}{l} = \Big[[\alpha](n+1) - n[b]\Big]\frac{P'\delta'}{P'+E'} + [b]\frac{E'\delta'}{P'+E'}.$$

Mais la deuxième ligne n'est plus égale à $\frac{\alpha''}{l} \cdot \frac{q''}{P''+E''}$; car le principe P étant supposé en excès dans la solution n° 2, on a pour celle-ci la seconde des équations (5), c'est-à-dire :

$$\frac{\alpha''}{l} = \frac{[a] P'' \delta''}{P''+E''} + \left[\frac{[\alpha](n+1)-[a]}{n}\right] \frac{E'' \delta''}{P''+E''}.$$

La déviation résultante α''' n'est donc plus alors réductible à l'équation (6). On peut toutefois lui donner encore une forme analogue; car on a identiquement

$$\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big] P''+[b] E''=[a] P''+\left[\frac{[\alpha](n+1)-[a]}{n}\right] E''$$
$$+\Big[[\alpha](n+1)-n[b]-[a]\Big] P''-\left[\frac{[\alpha](n+1)-[a]-n[b]}{n}\right] E''.$$

Les deux premiers termes du second membre réunis forment la valeur actuelle de $\frac{\alpha''}{l} \cdot \frac{P''+E''}{\delta''}$; en la substituant, et rassemblant les deux autres par leur facteur commun, il vient

$$\Big[[\alpha](n+1)-n[b]\Big] P''+[b] E''=\frac{\alpha''}{l} \frac{(P''+E'')}{\delta''}$$
$$+\left[\frac{[\alpha](n+1)-n[b]-[a]}{n}\right](nP''-E'');$$

le premier membre est précisément la partie de $\frac{\alpha'''}{l}$ qui est multipliée par $\frac{\delta''}{P''+E''} \cdot \frac{q''}{P''+E''}$; en l'y introduisant et faisant disparaître le dénominateur l, on a

$$\alpha'''=\alpha' \frac{q'}{P'+E'}+\alpha'' \frac{q''}{P''+E''}$$
$$+\left[\frac{[\alpha](n+1)-n[b]-[a]}{n}\right](nP''-E'') \frac{l \delta''}{P''+E''} \cdot \frac{q''}{P''+E''} \quad (8)$$

Cette expression de α''' se trouve alors analogue à l'équation (6), mais elle en diffère par le terme qui a pour facteur $n\mathrm{P}'' - \mathrm{E}''$. Elle rentrerait donc dans la première forme, si ce facteur était nul. Et en effet, s'il était nul, la seconde dissolution serait complétement saturée; de sorte qu'en la mêlant à la première, où E est en excès, il n'y aurait plus de réaction; ce qui doit nous ramener à l'équation (6).

La même réduction aurait encore lieu, si l'on rendait nul l'autre facteur du terme qui fait la différence des deux équations, c'est-à-dire, en supposant

$$[\alpha](n+1) - n[b] - [a] = 0. \qquad (9)$$

En effet, cette relation étant introduite dans les équations (5), les rend coïncidentes, en les ramenant à la forme commune

$$\frac{\alpha}{l\delta} = [a]\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{P}+\mathrm{E}} + [b]\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{P}+\mathrm{E}}. \qquad (10)$$

Ceci doit donc, analytiquement, nous ramener à l'équation (6), puisque la seule circonstance qui nous en écartait était la dissemblance des deux équations (5) pour les deux solutions que nous voulions réunir. Mais, en outre, l'équation (10) nous explique la raison physique de cette réduction. Car, d'après la relation qu'elle exprime, pour toute solution formée des deux substances que nous considérons, le pouvoir moléculaire du système mixte, dans son état résultant de densité, c'est-à-dire $\frac{\alpha}{l\delta}$, est simplement la somme des pouvoirs propres que chaque principe apporte, et qu'il exerce proportionnellement au poids P ou E, avec lequel il entre dans le poids total P + E. De sorte que, dans ce cas, les deux prin-

cipes qui unissent chimiquement leurs groupes moléculaires, produisent un système de même pouvoir que s'ils s'étaient simplement mélangés l'un à l'autre, en prenant la même densité résultante δ; et c'est là aussi justement ce que dit l'équation (9). Car, dans l'union chimique de P et de E sous cette densité, P se combine avec une portion de E égale à nP, formant ainsi la combinaison définie P + nP ou $(n+1)$ P douée du pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]$; et l'excédant de E ou E — nP reste libre avec le pouvoir $[b]$; ce qui, dans un tube de la longueur l, produit la déviation résultante $[\alpha].\frac{(n+1)Pl\delta}{P+E} + [b].\frac{(E-nP)l\delta}{P+E}$. Or, si les deux mêmes masses se mêlaient, sous la même densité, sans modifier mutuellement leurs pouvoirs primitifs $[a]$ et $[b]$, la déviation résultante dans le même tube serait $\frac{[a]Pl\delta}{P+E} + \frac{[b]El\delta}{P+E}$. La différence de ces valeurs, dégagée des termes qui s'entre-détruisent, est

$$\Big[[\alpha](n+1) - n[b] - [a]\Big]\frac{Pl\delta}{P+E},$$

elle devient donc nulle, quand l'équation (9) a lieu; et ainsi, dans ce cas particulier, l'acte de la combinaison ne peut pas être distingué optiquement d'un simple mélange. C'est le cas d'exception que nous avons plus haut signalé.

J'ai développé avec détail ces diverses manières de parvenir à l'équation (6), d'abord, afin de spécifier exactement les conditions physiques qu'elle exprime, et ensuite pour montrer comment tout autre problème analogue, relatif à des mélanges de combinaisons définies, pourrait se calculer, en déterminant les quantités pondérables de chaque principe qui entrent dans les solutions que l'on veut mélanger, et en composant

la solution résultante comme elle doit l'être d'après la valeur définie que l'on assigne au rapport de saturation. Cela fait, le produit formé, et le principe qui reste en excès, ne réagissant plus l'un sur l'autre, la déviation résultante opérée par le système de ces deux éléments est la somme des déviations partielles que chacun d'eux détermine dans les circonstances physiques assignées à l'observation; et le calcul s'achève comme pour les mélanges. Mais, quand on voudra seulement reconnaître le caractère défini ou non défini de la combinaison, il sera toujours plus simple, et aussi décisif, d'opérer dans les conditions de l'équation (6), en mêlant ensemble des solutions où le même principe soit en excès, de sorte qu'elles ne réagissent point l'une sur l'autre si la combinaison est définie. Car alors, quand l'équation (6) ne sera pas satisfaite, il sera certain que ce caractère n'a pas lieu.

§ II.

Relations qui existent entre le dosage des solutions d'acide tartrique et leur densité à une température constante.

La question de physique moléculaire traitée dans le Mémoire qu'on va lire, ayant exigé que je mesurasse avec soin les densités d'un grand nombre de solutions d'acide tartrique dont les proportions pondérables étaient exactement fixées à la balance, j'ai trouvé qu'il existait entre ces deux éléments une relation très-simple, dont la connaissance pourra servir dans beaucoup de cas à faciliter les recherches physiques ou chimiques qui auraient ces solutions pour objet. Je crois donc

utile de présenter d'abord ici cette relation en disant comment j'ai été conduit à la constater.

Je mesurais les densités de mes solutions selon la méthode habituelle, en prenant leur poids absolu P et celui de l'eau E à la même température, dans un même flacon totalement rempli. Le rapport $\frac{P}{E}$ exprime ce que j'appelle la *densité apparente de la solution.* Elle diffère de la densité *vraie* et *actuelle* en ce que, pour obtenir celle-ci, il faut d'abord ajouter à chacun des poids observés, le poids a d'un égal volume d'air; puis réduire le poids $E + a$ de l'eau, à ce qu'il serait si la température eût été celle du maximum de sa condensation, où chaque centimètre cubique d'eau pèse un gramme. Le poids réduit E_1 exprime alors le nombre de centimètres cubiques qui équivaut au volume du flacon à l'instant où l'autre liquide s'y trouvait contenu et pesé. Le poids observé de celui-ci, réduit au vide, c'est-à-dire $P + a$, est donc le poids d'un nombre de centimètres cubiques exprimé par E_1; ainsi le rapport $\frac{P+a}{E_1}$ est le poids absolu d'un seul de ces centimètres; ce qui constitue la densité vraie et actuelle du liquide à la température où on l'a pesé.

En opérant ainsi à des températures variées, depuis 13° centés. jusqu'à 27°, sur des solutions tartriques même très-fortement chargées, par exemple, contenant jusqu'à 0,60 en poids d'acide, j'ai vu que leur densité apparente y restait presque exactement constante; de sorte qu'entre ces limites de température, les solutions dont il s'agit se dilatent sensiblement comme l'eau. D'après cela, leur densité apparente et leur dosage étant observés ainsi pour un grand nombre de cas, on pouvait en déduire une table qui exprimât la relation

numérique de ces deux éléments, entre les températures assignées. C'est ce que j'ai fait, en construisant d'abord graphiquement les observations sur une échelle fort large, pour rectifier leurs petites anomalies accidentelles; et j'en ai déduit les densités apparentes des solutions pour chaque centième d'acide, depuis 1 jusqu'à 60.

TABLE *de correspondance entre les densités apparentes des solutions tartriques et les proportions pondérables d'acide qui s'y trouvent renfermées, entre les températures de + 13° et + 27° centésimaux.*

POIDS d'acide dans 100 de solution.	DENSITÉS apparentes de la solution dans le verre.	DIFFÉRENCES successives.	POIDS d'acide dans 100 de solution.	DENSITÉS apparentes de la solution dans le verre.	DIFFÉRENCES successives.
1	1,0045	45	31	1,1540	55
2	1,0090	45	32	1,1595	55
3	1,0135	40	33	1,1650	60
4	1,0175	50	34	1,1710	55
5	1,0225	45	35	1,1765	60
6	1,0270	45	36	1,1825	55
7	1,0315	50	37	1,1880	60
8	1,0365	45	38	1,1940	60
9	1,0410	50	39	1,2000	60
10	1,0460	50	40	1,2060	60
11	1,0510	50	41	1,2120	60
12	1,0560	50	42	1,2175	60
13	1,0610	50	43	1,2235	60
14	1,0660	50	44	1,2300	65
15	1,0710	50	45	1,2360	60
16	1,0760	50	46	1,2420	60
17	1,0810	50	47	1,2480	60
18	1,0860	50	48	1,2540	60
19	1,0910	50	49	1,2600	60
20	1,0965	50	50	1,2665	65
21	1,1015	50	51	1,2730	65
22	1,1065	50	52	1,2790	60
23	1,1115	55	53	1,2850	60
24	1,1170	50	54	1,2910	60
25	1,1220	55	55	1,2970	60
26	1,1275	50	56	1,3035	65
27	1,1325	55	57	1,3100	65
28	1,1380	50	58	1,3165	65
29	1,1430	60	59	1,3230	65
30	1,1490	50	60	1,3295	65

On aperçoit, dans la colonne des différences, quelques petites anomalies accidentelles qui auraient pu être aisément rectifiées par la loi de continuité numérique. Mais je n'ai pas voulu les faire disparaître, parce que leur valeur étant toujours moindre que 5 unités sur la quatrième décimale de la densité, n'aura presque jamais qu'une influence insensible sur les observations habituelles ; et la présence de ces petites anomalies, en même temps qu'elle atteste la sincérité de la déduction graphique, montre jusqu'à quel point on peut compter sur sa précision.

Cette constance des densités apparentes ne pouvait être évidemment qu'une approximation, qui devait finir par s'écarter sensiblement de la vérité en agrandissant l'intervalle des températures. Pour m'en assurer, et aussi pour voir jusqu'où elle suffisait, j'ai pris deux séries de densités, aux températures de 11° et de 6°, 8. Je les rapporterai successivement.

Pour la première, j'ai formé une nouvelle solution exactement dosée à la balance, et contenant 0,47777 d'acide dans l'unité de poids. J'ai mesuré sa densité apparente à la température de 11°; puis, par des additions d'eau successives, toujours évaluées à la balance, j'en ai déduit quatre autres solutions de moins en moins chargées, dont la dernière ne contenait plus en acide que 0,096044 ; et j'ai pareillement mesuré leurs densités apparentes à cette même température. Or, ces cinq densités, qui se répartissaient dans toute l'étendue de la table, étant déduites de celle-ci, d'après les proportions connues d'acide, se sont trouvées représentées si approximativement qu'il faudrait avoir besoin d'une exactitude plus qu'ordinaire pour tenir compte de la différence. Car elle

n'a porté que sur la troisième décimale, même pour la solution la plus chargée. C'est ce que prouve le tableau suivant, où la comparaison dont il s'agit est rapportée numériquement pour chaque solution, sous un double aspect, en prenant d'abord pour donnée la proportion d'acide, puis la densité :

PROPORTION d'acide mesurée à la balance en centièmes.	DENSITÉ apparente déduite de la table.	LA MÊME observée à la températ. de 11°.	EXCÈS des densités données par la table.	DENSITÉ apparente observée à la tempér. de 11°.	PROPORTION pondérable d'acide déduite de la table.	LA MÊME mesurée à la balance.	EXCÈS des poids d'acide donnés par la table.
47,777	1,2527	1,2564	—0,0037	1,25636	48,393	47,777	+0,616
39,578	1,2035	1,2069	—0,0034	1,20695	40,158	39,578	+0,580
29,603	1,1466	1,1489	—0,0023	1,14894	29,990	29,603	+0,387
19,431	1,0932	1,0945	—0,0013	1,09452	19,704	19,431	+0,273
9,604	1,0440	1,0452	—0,0012	1,04523	9,846	9,604	+0,242

Les nombres qui expriment l'excès de la table sur les observations étant très-petits, on pourra s'en servir au besoin pour la faire descendre graduellement de la température moyenne 20°, pour laquelle elle est construite, jusqu'à celle de 11°.

Déjà le sens des corrections montre que les solutions aqueuses d'acide tartrique se contractent un tant soit peu plus que l'eau quand la température s'abaisse. Cette indication est confirmée par la seconde série de densités, prises à la température de 6°, 8, pour un nombre de termes beaucoup plus multiplié. Mais je tarderai à rapporter celle-ci jusqu'à ce que nous ayons tiré des données précédentes plusieurs résultats utiles, qu'elle servira en même temps à éclairer.

Le premier, c'est que la densité apparente des solutions tartriques ne peut évidemment varier que de quantités extrême-

ment petites pour des différences de température qui n'excéderaient pas deux ou trois degrés centésimaux, en plus ou en moins. Cette conséquence est fort essentielle pour la détermination exacte des pouvoirs rotatoires. Car, supposons qu'ayant formé une solution tartrique, en proportion exactement connue à la balance, on ait ensuite observé la déviation qu'elle imprime à un certain rayon simple, et que cette observation ait été faite à la température *t*. Il faudra, pour calculer le pouvoir rotatoire, connaître aussi la densité vraie et *actuelle* de la solution à cette même température, ce qui semble exiger qu'on la mesure effectivement dans un pareil état d'identité, ou qu'on l'y réduise par le calcul. Mais le peu de variation de la densité apparente dispense d'une coïncidence si exacte. Il suffit que la mesure de la densité soit faite à une température très-voisine de *t*, ce qui est toujours facile. Alors, on pourra la considérer comme appartenant à la température *t* elle-même; et l'erreur, s'il y en a, ne portant que sur la troisième ou quatrième décimale, n'aura aucune influence appréciable sur le pouvoir rotatoire. Il ne restera plus qu'à en déduire la densité vraie *actuelle* de la solution. Pour cela, on pourra sans erreur sensible, négliger la réduction au vide, qui n'ajoute aux poids apparents de l'eau et de la solution qu'une même quantité toujours très-petite, dont l'influence restera ici toujours insensible à cause du peu de différence de ces poids entre eux. L'opération se bornera donc à multiplier la densité apparente observée, par la densité vraie de l'eau à la température *t*, ou à la diviser par le volume de l'eau à cette même température exprimée en parties de son volume à la température du maximum de sa condensation. C'est en effet avec cette réduction que le nombre de grammes d'eau

contenus et observés dans le vase que l'on pèse, exprime le nombre de centimètres cubiques que son volume intérieur contient actuellement. Pour faire ce calcul de réduction, j'ai employé les densités et les volumes de l'eau donnés par la table d'Hällström que je joins ici.

Densités et volumes de l'eau distillée, depuis 0° jusqu'à 30° centésimaux, en prenant pour unité la densité et le volume à +4°,1.

TEMPÉRATURE.	DENSITÉS.	VOLUMES.
0°	0,9998918	1,0001082
1	0,9999382	1,0000617
2	0,9999717	1,0000281
3	0,9999920	1,0000078
4	0,9999995	1,0000002
4,1	1,0	1,0
5	0,9999950	1,0000050
6	0,9999772	1,0000226
7	0,9999472	1,0000527
8	0,9999044	1,0000954
9	0,9998497	1,0001501
10	0,9997825	1,0002200
11	0,9997030	1,0002970
12	0,9996117	1,0003888
13	0,9995080	1,0004924
14	0,9993922	1,0006081
15	0,9992647	1,0007357
16	0,9991260	1,0008747
17	0,9989752	1,0010259
18	0,9988125	1,0011888
19	0,9986387	1,0013631
20	0,9984534	1,0015490
21	0,9982570	1,0017560
22	0,9980489	1,0019549
23	0,9978300	1,0021746
24	0,9976000	1,0024058
25	0,9973587	1,0026483
26	0,9971070	1,0029016
27	0,9968439	1,0031662
28	0,9965704	1,0034414
29	0,9962864	1,0037274
30	0,9959917	1,0040245

Au reste, quoiqu'il convienne toujours de calculer les réductions physiques avec toute l'exactitude numérique comportée par la nature des données qu'elles renferment, je dois prévenir que les erreurs les plus notables qui pourraient affecter les pouvoirs rotatoires des solutions tartriques, ne proviendront pas de l'évaluation de leur densité, qui n'y aura que peu d'influence si elles ne sont pas très-chargées; ni même de l'évaluation du dosage qui peut toujours se faire, *à priori*, d'une manière précise, ou encore se conclure très-approximativement de notre table, d'après l'observation de la densité apparente. Mais un élément d'incertitude beaucoup plus influent, si l'on ne prenait soin de s'en garantir, c'est l'inégalité des températures dans les diverses solutions dont on voudra comparer les effets. Car, par une propriété qui, jusqu'ici, m'a paru être spéciale à l'acide tartrique, il arrive que, pour un même dosage, conséquemment pour un même groupe atomique composé d'acide et d'eau en proportion donnée, le pouvoir rotatoire de l'acide augmente quand la température s'élève; de sorte que les expériences de rotation faites à une même température, ou à des températures très-voisines, sont seules exactement comparables. On verra les preuves de ce fait dans les résultats mêmes que je rapporterai; et il n'a que trop contribué à m'en dissimuler les lois jusqu'à ce que j'aie pu le reconnaître et m'en garantir. Mais on peut immédiatement le rendre sensible par une expérience fort simple. Il n'y a qu'à observer d'abord les déviations opérées, et les couleurs produites, par une solution tartrique, à la température naturelle de l'air ambiant; puis, placer sous le tube une lampe qui élève peu à peu sa température, et examiner les changements que présentent les couleurs des images données

par le prisme cristallisé qui analyse les rayons transmis. Car, non-seulement elles varieront, mais on pourra observer qu'elles indiquent des déviations graduellement plus fortes, à mesure que la température s'élève. Et, quand on a ainsi bien constaté l'accroissement des déviations, si l'on veut leur imprimer une marche inverse, il n'y a qu'à fixer le prisme cristallisé sur une de leurs phases, par exemple, de manière que l'image extraordinaire E soit nulle ou insensible, puis enlever la source de chaleur étrangère, et laisser le tube graduellement revenir à la température du milieu environnant. Alors l'image qui était nulle reparaîtra, deviendra graduellement de plus en plus intense; et la disparition de E, pour cet état nouveau, aura lieu dans un azimuth plus rapproché de la polarisation primitive, d'autant plus rapproché que la température baissera davantage : toutes choses qui manifestent le décroissement du pouvoir rotatoire, et peuvent même donner la mesure de son affaiblissement absolu.

La lenteur et la régularité des différences par lesquelles se succèdent les termes de notre table numérique, m'ayant porté à examiner la nature de la courbe graphique dont je les avais déduits, j'ai trouvé qu'elle coïncidait exactement avec une branche d'hyperbole équilatère, ayant ses asymptotes respectivement parallèles à deux axes de coordonnées rectangulaires, lesquelles étaient ici : 1° la proportion pondérable d'acide en centièmes, y; 2° l'excès de la densité apparente sur l'unité en millièmes, x.

Cette relation est si exacte qu'elle peut tenir lieu de la table même. Pour le prouver, je vais déterminer l'hyperbole par deux données d'observation seulement, après quoi nous comparerons ses résultats à ceux de la table. Deux observations

suffisent, parce que la densité apparente doit nécessairement se réduire à l'unité, quand il n'y a pas du tout d'acide; de sorte que x est nul quand y est nul : ce qui met déjà un point de la courbe à l'origine même de ces coordonnées. Maintenant, lorsqu'une hyperbole équilatère est rapportée ainsi à des coordonnées rectangulaires parallèles à ses asymptotes, et ayant leur origine sur un de ses points, si l'on représente par a et b les coordonnées de son centre, son équation est

$$(x-a)(y-b)=ab,$$

ou, en développant les produits,

$$xy-ay-bx=o;$$

de sorte que a et b sont les deux constantes qui restent seules à connaître.

Pour les déterminer ici, je me donnerai d'abord la condition de satisfaire à la moyenne des deux solutions les plus chargées, lesquelles l'étaient aussi presque également d'environ 60 centièmes d'acide. En voici les éléments exacts :

PROPORTION D'ACIDE mesurée.	DENSITÉ APPARENTE observée.	TEMPÉRATURE de l'observation.
59,9992	1,32657	25°
59,6010	1,32927	+14

On voit ici les extrêmes de l'influence que l'abaissement de la température exerce sur les densités que la table doit em-

brasser. Car, la seconde solution, moins chargée que la première, devrait aussi offrir une densité apparente moindre, si celle-ci restait tout à fait constante, c'est-à-dire si les solutions que nous examinons se contractaient exactement comme l'eau. Il paraît donc qu'elles se contractent un peu plus fortement, comme je l'ai annoncé, puisque la seconde densité se présente plus forte que la première.

Pour rendre l'hyperbole applicable à la moyenne des températures, il faut partager cet écart. Cela se fera en mettant l'équation de la courbe sous la forme

$$x - a - b.\frac{x}{y} = o.$$

Alors, en y mettant successivement pour x et y, les valeurs relatives à chacune des deux observations, puis, exprimant x en millièmes de la densité, y en centièmes du poids de l'acide, on aura

Par la première, $o = 326{,}57 - a - b.\ 5{,}442905;$

Par la seconde, $o = 329{,}27 - a - b.\ 5{,}524572;$

Et en moyenne, (1) $o = 327{,}92 - a - b.\ 5{,}4837385.$

Telle sera donc la première condition de l'hyperbole. Pour la seconde, je prends dans la construction graphique elle-même la densité 1,159 à laquelle répond la proportion d'acide 31,8, parce que, dans cette partie de son cours, la courbe, empiriquement construite, serpente entre trois observations très-peu distantes. L'adoption de ce second point donnera la relation

$$(2) \qquad o = 159 - a - b.\ 5{,}000000.$$

Les deux équations précédentes déterminent a et b; et elles donnent

$$a = -1586{,}985 \qquad b = +349{,}287.$$

L'hyperbole étant ainsi connue, on en peut conclure la proportion d'acide d'après la densité apparente ou réciproquement. Il suffit, pour cela, de tirer de son équation la valeur de y en x ou de x en y, comme il suit :

$$y = \frac{bx}{x-a}, \text{ ou bien } x = \frac{ay}{x-b}.$$

Je choisirai la première pour exemple, et j'en déduirai les proportions d'acide correspondantes à une suite de densités prises dans toute l'étendue de notre table numérique. Les résultats de ce calcul sont réunis dans le tableau suivant :

DENSITÉS apparentes données.	PROPORTION D'ACIDE en centièmes calculée par la relation hyperbolique.	LA MÊME déduite de la construction graphique.	EXCÈS du calcul fondé sur la relation hyperbolique.
1,3295	60,0372	60	+0,0372
1,2665	50,0932	50	+0,0932
1,2060	40,1200	40	+0,1200
1,1490	29,9716	30	—0,0284
1,0970	20,1142	20	+0,1142
1,0460	9,8366	10	—0,1634

On voit que la relation hyperbolique oscille entre les résultats de la construction graphique. La petitesse des écarts est telle qu'on en pourrait difficilement répondre dans une pareille construction.

Toutefois, l'accord ne peut être qu'approximatif, à cause de la diversité des températures auxquelles ont été faites les

bservations que la table embrasse. Mais voici une autre série composée de treize solutions exactement dosées, dont les densités ont toutes été mesurées exactement à la température commune de 6°,8. J'y ai pris, comme tout à l'heure, deux données d'observation seulement; et j'ai obtenu le tableau suivant où les résultats de la relation hyperbolique sont mis en regard avec les éléments observés :

DENSITÉ apparente de la solution observée.	PROPORTION D'ACIDE en centièmes calculée par la relation hyperbolique.	LA MÊME observée.	EXCÈS du calcul fondé sur la relation hyperbolique.
1,017856	3,86423	4,01712	—0,15289
1,023249	5,01201	4,94704	+0,06497
1,045987	9,75587	9,60437	+0,15150
1,074584	15,51166	15,7168	—0,20514
1,081090	16,78971	16,6631	+0,12660
1,09555	19,58990	19,4704	+0,11950
1,09651	19,77385	19,5672	+0,20665
1,12620	25,3476	25,1770	+0,1606
1,15014	29,6845	29,7513	—0,0668
1,15147	29,9215	29,8545	+0,0670
1,27786	34,4603	34,6200	—0,1597
1,23975	44,7805	44,8102	—0,0297
1,24251	45,2190	45,1891	+0,0297

Ici, les écarts de l'hyperbole, autour des résultats observés, sont bien plus petits que tout à l'heure, et tels qu'on en peut difficilement répondre. La somme de toutes leurs valeurs positives s'élève seulement à + 0,92672, celle des négatives à — 0,61423. De sorte que l'excès de l'une sur l'autre, divisé par 13, donne pour l'écart moyen +0,024, ce qui est absolument insensible. Les données employées étaient 1° la condition de satisfaire à la moyenne des deux solutions n° 12 et n° 13,

qui sont les plus chargées, et peu différentes en dosage; 2° la condition de satisfaire aussi en moyenne aux solutions n° 9 et n° 10, qui offrent entre elles encore plus d'égalité. Les valeurs des coordonnées du centre de l'hyperbole déterminées par ces éléments ont été

$$a = -1380,875 \qquad b = +302,7003.$$

Elles diffèrent sensiblement de leurs analogues trouvées précédemment pour des températures plus élevées; et leur produit $a\,b$ est plus considérable qu'il n'était alors. Ainsi l'hyperbole actuelle, correspondante à la température de 6°,8, quoique toujours équilatère comme la première, est un peu plus courbe, et a son centre plus distant de l'origine des coordonnées.

Cette relation hyperbolique entre les proportions d'acide et les densités apparentes des solutions tartriques, paraît donc être surtout exacte pour un même état de température, et varier de paramètre quand la température change. On déterminerait aisément ces variations, en répétant, pour quelques températures graduellement différentes, des séries d'observations pareilles à celles que je viens de rapporter pour la température de 6°,8 (*). Alors on calculerait l'hyperbole qui convient

(*) Pour un pareil travail, il serait bien de réduire toutes les pesées au vide, afin de ne laisser aucun élément étranger mêlé aux lois de l'action moléculaire. Il est facile de voir que la relation hyperbolique ayant lieu pour les densités apparentes observées dans l'air, existe aussi entre les densités réduites au vide. Seulement l'hyperbole est tant soit peu différente de puissance et de position.

à chacune d'elles, et l'on en déduirait de petites tables de correction qui s'appliqueraient à la table principale calculée pour une température connue; précisément comme nous l'avons fait dans la page 127. En choisissant cette température vers 18° ou 20° centésimaux, on trouverait, comme nous, que les corrections y deviennent de plus en plus faibles à mesure que la température monte; et que, de part et d'autre de ce point, jusqu'à plusieurs degrés de distance, elles sont si petites qu'à moins d'une excessive recherche d'exactitude, on peut presque toujours les négliger. Toutefois, elles seraient ainsi préparées pour servir dans un tel cas. Ce travail, exécuté avec précision, en employant de l'acide rigoureusement purifié par les procédés chimiques, fournirait sur plusieurs points de physique moléculaire des documents extrêmement curieux.

Par exemple, on sait que l'acide tartrique cristallisé ne contient pas d'eau libre; ainsi, en cristallisant, il se sépare de l'eau. On ignore l'ordre de composition des groupes moléculaires qui constituent le cristal par la polarité de leur agrégation. On ne sait s'ils sont multiples ou simples. Mais quels qu'ils soient, on peut les concevoir désagrégés, séparés les uns des autres; et alors on peut demander quelle est leur densité propre dans cet état d'isolement. La relation hyperbolique permet de résoudre cette curieuse question. Car, puisqu'elle représente si exactement toutes les densités quand on donne les proportions d'acide correspondantes, il n'y a qu'à supposer cette proportion égale à l'unité même, auquel cas il n'y aura plus d'eau dans la solution; et ainsi la densité calculée sera celle des groupes moléculaires exempts d'eau, dont l'agglomération régulière forme le cristal d'acide. En appliquant ce calcul à la température de 6°,8, pour laquelle nous avons déterminé ex-

périmentalement l'hyperbole, on trouve que la densité apparente des groupes acides ainsi désagrégée est 1,68124; d'où la densité apparente réduite au vide 1,68211. Or, j'ai déterminé expérimentalement à cette même température la pesanteur spécifique apparente des cristaux d'acide; ce que j'ai fait en les pesant dans l'essence de térébenthine, après m'être assuré que lorsque cette essence a été convenablement rectifiée par la distillation, les plus petits atomes d'acide tartrique cristallisé peuvent y subsister pendant plusieurs jours, sans éprouver aucune altération sensible à la température dont il s'agit. J'ai trouvé ainsi la densité apparente de l'acide cristallisé égale à 1,74532, et sa densité réduite au vide 1,74144, conséquemment plus forte que celle de l'acide désagrégé, comme cela devait être, mais de bien peu supérieure, puisque leur rapport est seulement celui de 59 à 57. La température ayant été égale dans les deux pesées, ce rapport est aussi celui des densités vraies, et il est inverse des volumes qui y correspondent. Ainsi, à la température de 6°,8, lorsque les groupes moléculaires de l'acide tartrique se sont rapprochés au point de se séparer entièrement de l'eau, sans s'être encore agrégés régulièrement, la cristallisation qui succède à cet état confus, condense seulement leur système dans le rapport que nous venons d'assigner; et cette faible contraction, distribuée sans doute inégalement dans leur masse, suffit pour imprimer au corps solide qui en résulte, sa forme extérieure, sa structure interne, la double réfraction à deux axes, et toutes les autres propriétés spéciales qu'on observe dans l'acide tartrique cristallisé.

La relation hyperbolique fait connaître encore quelle est, pour chaque température, la limite de moindre distance où

les groupes acides puissent se maintenir dans l'eau à l'état liquide, en sorte que, rapprochés un peu davantage, leur attraction mutuelle suffise pour les rappeler les uns vers les autres, et les ramener à l'état solide, en excluant toute l'eau interposée entre eux. Par exemple, j'avais formé à la température de 13°,5 une solution d'acide tartrique exactement dosée, où la proportion pondérable d'acide, rapportée à l'unité de poids, était 0,549692. Elle était alors parfaitement limpide. Mais la température ayant baissé progressivement, elle commença à précipiter; et à 8° elle avait déjà donné un dépôt sensible quoique très-faible. Les groupes moléculaires de la partie limpide se trouvaient donc alors à la distance limite de leur liquéfaction dans l'eau pour cette température-là. Je décantai cette partie; et, ayant pris sa densité apparente 1,30375, je trouvai, par la relation hyperbolique propre à 8°, qu'elle répondait à la proportion d'acide 0,548134. D'où l'on voit qu'il y avait moins de deux millièmes de précipité. Or, puisque l'acide de la partie limpide se trouvait uniformément distribué dans tout le volume qu'elle occupait, la densité propre de cet acide, dans son état de dissémination actuel, est la densité observée elle-même, multipliée par la proportion pondérable de l'acide, laquelle a été déterminée plus haut. On trouve ainsi sa valeur égale à 0,548134 multiplié par 1,30375 ou 0,714632. En la divisant par la densité apparente de l'acide cristallisé, observée à cette même température, laquelle est 1,74532, on aura le rapport inverse des volumes occupés par le même poids d'acide dans la solution saturée et dans l'état de cristal, à la température dont il s'agit. Ce rapport est 0,409456, ou à très-peu près $\frac{9}{22}$. Ainsi,

quand le cristal d'acide est désagrégé dans l'eau, à 8° de température, il faut que l'expansion, ainsi opérée dans son volume, excède $\frac{22}{9}$ pour qu'il puisse continuer d'exister à l'état de liquide. Si donc alors, la température baissant quelque peu, le système éprouve une contraction si faible qu'elle puisse être, les groupes moléculaires acides ne pourront plus se maintenir en équilibre à ce degré de rapprochement; et un certain nombre d'entre eux devront se réunir à l'état de solidité. Cet effet s'opérera, par préférence, sur ceux qui présenteront mutuellement les pôles d'attraction les plus énergiques. Après quoi, les autres groupes se trouvant de nouveau espacés aux distances qui leur conviennent pour garder l'état liquide à la nouvelle température, la solution cessera de précipiter.

Il serait certainement très-utile pour la physique moléculaire d'obtenir relativement à d'autres substances des notions analogues à celles que nous venons d'établir pour l'acide tartrique. On y parviendrait en cherchant si les densités de leurs solutions, observées à une même température, peuvent être liées aussi entre elles par la relation hyperbolique, ou par quelque autre loi algébrique simple qui permettrait de les conclure avec certitude pour toute proportion pondérable de matière dissoute. Cette recherche n'offre aucune difficulté. Il faudrait seulement avoir soin que chaque espèce de solution fût toujours comparée à elle-même dans un état exactement constant de température. Car, sans cela, comme leur dilatation différera généralement de celle de l'eau, les densités apparentes participeraient à toutes les irrégularités de ce phénomène dans les deux liquides.

§ III.

Application des principes précédents à la détermination du pouvoir de rotation moléculaire de l'acide tartrique dissous dans l'eau en diverses proportions.

Le premier pas à faire dans cette recherche, c'est d'établir par l'expérience que, dans une même solution d'acide tartrique, la déviation imprimée au plan de polarisation d'un même rayon simple est progressive, continue et proportionnelle au poids d'acide traversé par le rayon. C'est là en effet ce qui prouve que l'action ainsi exercée sur le rayon est moléculaire. Tel est le but des premières observations que je vais décrire. On y a employé, comme lumière sensiblement simple, l'espèce particulière de rouge que transmet le verre coloré par le protoxide de cuivre. A la vérité, des épreuves très-délicates montrent que ce rouge se trouve réellement contenir quelque petite proportion de jaune et même de vert (*). Mais cette proportion est si excessivement faible qu'elle ne peut causer aucun changement appréciable dans les déviations angulaires attribuées à la teinte dominante. Additionnellement à ces déviations, on a consigné dans les tableaux les teintes diverses et successives dans lesquelles se résout la lumière polarisée blanche, lorsque, après avoir traversé les solutions tartriques, elle est doublement réfractée par un prisme de spath d'Islande achromatisé. Quoique la nature de ces teintes

---

(*) *Annales de chimie et de physique,* t. XVII, p. 247-248.

se trouve ainsi définie d'après le seul jugement de l'œil, et que le contraste des deux images complémentaires qui se montrent toujours simultanément dans le prisme de spath, doive modifier encore cette appréciation, néanmoins on peut y constater, avec autant de certitude que de facilité, l'ordre de succession suivant lequel la teinte de chaque image change à mesure que le prisme tourne. Or, dans la loi de rotation des rayons simples, qui a lieu pour toutes les substances incolores, excepté l'acide tartrique, la succession des teintes de l'image extraordinaire, ainsi observée, offre un point de passage subit du bleu violacé au violet rougeâtre qui est très-facile à reconnaître; et, dans toutes les épaisseurs où la coloration est observable, la déviation angulaire qui y correspond se trouve avoir, avec la déviation du rayon rouge, un rapport constant qui est à très-peu près $\frac{30}{23}$. Alors, en renversant ce rapport, on peut calculer la déviation du rayon rouge d'après l'observation faite sur la lumière blanche, ce qui offre beaucoup plus de facilité (*). Dans nos expériences actuelles sur les solutions tartriques, il est nécessaire d'examiner si les teintes des images extraordinaires offrent un point de passage analogue, où la déviation soit en rapport constant avec la déviation du rouge; et, supposant qu'un tel rapport existe, il faut savoir s'il est encore égal à $\frac{30}{23}$. Ces deux questions ne peuvent se résoudre que d'après les tableaux des teintes observées.

(*) *Mémoire sur la polarisation circulaire, et sur ses applications à la chimie organique. Académie des sciences*, t. XIII, p. 120 et suiv.

La lumière blanche dont j'ai fait usage était celle des nuées, polarisée aussi bien que possible, par réflexion sur une glace noire, ou sur une plaque d'obsidienne polie. Lorsque le prisme de spath, qui servait pour l'analyser, ne donnait absolument qu'une seule image sensible, qui était l'image ordinaire, l'alidade mobile, qui le porte sur la division circulaire, marquait zéro, ou une très-petite quantité que l'on a déterminée avec beaucoup de soin par des essais réitérés de disparition de l'image; après quoi on a appliqué cette quantité comme une constante à toutes les déviations observées, ce qui les ramène toutes à être comptées, comme elles doivent l'être, à partir du plan de polarisation primitif du rayon transmis.

Les dissolutions d'acide tartrique pures semblent incolores quand on les regarde à travers de petites épaisseurs, mais elles cessent de l'être lorsqu'on augmente suffisamment la dose de l'acide ou la longueur du tube d'observation. Alors la première teinte qu'elles prennent est un vert d'eau bleuâtre. Lorsque cette coloration propre est sensible, il en faut évidemment tenir compte pour interpréter exactement les images colorées que le prisme cristallisé donne, et pour en déduire la vraie loi des rotations que la solution imprime aux divers rayons simples. Nous aurons soin d'indiquer les expériences dans lesquelles cet élément a pu avoir quelque influence.

On verra plus loin que les déviations imprimées aux rayons polarisés par les solutions tartriques, varient sensiblement avec la température de ces solutions. La proportionnalité des déviations aux épaisseurs ne peut donc s'établir que pour les diverses épaisseurs d'une même solution observée à une température constante. Les expériences que les tableaux suivants contiennent sont groupées suivant cette condi-

tion; et l'on y a joint l'indication de la température à laquelle la rotation a été observée.

Toutes les expériences ont été faites avec une même espèce d'acide tartrique cristallisé, de fabrique anglaise, provenant d'un même envoi commercial dont tout attestait l'identité. En effet, les cristaux, presque tous isolés et d'un grand volume, se ressemblaient exactement par leur blancheur, leur forme, leur aspect. En outre, leur emploi dans les solutions a donné toujours, pour des dosages égaux, des densités identiques. Néanmoins, dans les comparaisons très-délicates, j'ai presque toujours opéré sur une même solution, graduellement étendue aux degrés convenables. La pureté de cet acide a été constatée, soit parce qu'il donnait à peine un nuage avec la baryte, soit parce que, à égal dosage, ces densités, ainsi que les rotations, se sont pareillement trouvées identiques avec les résultats obtenus avec des cristaux d'une pureté parfaite que M. Pelouse m'avait remis.

Expérience N° 1.

Dissolution A d'acide tartrique anglais non dosé; densité apparente 1,1725; température + 26°; proportion pondérable d'acide conclue d'après la table $\varepsilon = 0,3427$; proportion de l'eau $e = 0,6573$; densité vraie actuelle de la solution $\delta = 1,16919$.

Les observations de rotation ont été faites dans cinq tubes dont les longueurs en millimètres étaient

1003^{mm}
518
321
147
86

Les séries des teintes observées ont été telles que les présentent les tableaux suivants, dans lesquels les lettres O, E désignent respectivement les images données par la réfraction ordinaire et par la réfraction extraordinaire du prisme de spath qui sert pour analyser la lumière transmise. A exprime la déviation azimutale à laquelle chaque teinte apparaît. La déviation est toujours comptée dans le sens ↗, c'est-à-dire en tournant la section principale du prisme de spath, de la gauche vers la droite de l'observateur. Les arcs sont exprimés en degrés et en fractions décimales de degrés sexagésimaux.

Première série. — *Tube de* 1003^{mm}.

A.	O.	E.
0,00	Blanc à peine rougeâtre.	Vert bleuâtre pâle.
35,50	Blanc de lait.	Vert bleuâtre bon de teinte et abondant en intensité.
41,33	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-faible en intensité.
43,00	Blanc très-légèrement jaunâtre ou verdâtre.	Nul.
43,50	Blanc sensiblement.	Rouge pourpre tirant vers l'orangé.
45,00	Blanc de lait.	Rouge couleur de brique.
49,00	Blanc de lait.	Orangé rougeâtre.
51,50	Blanc très-légèrem. verdâtre.	Orangé.
56,00	Blanc sensiblement.	Jaune paille.
64,50	Blanc sensiblement.	Jaune plus pâle.
78,50	Blanc à peine verdâtre.	Blanc à peine rougeâtre.
82,50	Blanc sensiblement verdâtre.	Blanc à peine rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc à peine rougeâtre.

La dissolution a été aussi observée à travers le verre rouge. Il en a été fait deux séries d'observations, chacune de dix couples, où l'on a mesuré alternativement la déviation de la teinte rouge au moment de sa disparition en tournant le

prisme de gauche à droite, et au moment de sa réapparition en le ramenant de la droite vers la gauche, après avoir dépassé l'amplitude d'arc dans laquelle l'image rouge E disparaissait complétement. Ces observations de limites étant les premières qu'on ait faites sur ces dissolutions, sont nécessairement les plus imparfaites. C'est précisément pour cela que je les ai rapportées dans tous leurs détails, afin de montrer les plus grandes limites d'écarts dont ce genre d'observation est susceptible, surtout quand on y emploie des observateurs différents dont la faculté de vision est nécessairement inégale. Ici la première série a été faite par moi; la seconde par M. Melloni.

E rouge évanouissant.	E rouge reparaissant.	E rouge évanouissant.	E rouge reparaissant.
32,50	43,00	36,00	40,00
34,00	40,50	38,00	39,00
31,00	40,00	37,00	38,00
31,00	43,00	36,50	39,00
32,00	39,75	37,50	40,00
33,00	44,00	35,50	39,50
33,00	39,50	35,00	39,50
33,00	43,00	35,50	39,00
32,50	42,50	36,00	40,50
34,00	42,50	38,00	39,50
326,00 417,75	417,75	365,00 394,00	394,00
743,75 $\frac{1}{20}$...... 37,1875		759,00 $\frac{1}{20}$...... 37,95	

Résumé des deux séries. Première déviation 37,1875
Deuxième 37,9500

Déviation moyenne....... $\alpha = 37,568$

L'inégale amplitude des limites dans les deux séries dépend à la fois de l'acuité de l'organe de l'observateur, et de l'intensité relative de la lumière atmosphérique au moment où les deux limites de chaque couple sont observées. Aussi les observe-t-on par alternatives, afin de compenser leurs variations accidentelles. Mais il s'y joignait ici une cause de perturbation additionnelle que je ne soupçonnais pas alors, et qui consiste dans l'accroissement du pouvoir rotatoire, par l'élévation de température que la présence prolongée de l'observateur ne manque jamais d'exciter.

2e Série. — *La même dissolution. Tube de* 518mm.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
19,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre de bonne teinte.
21,16	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible, mais très-faible en intensité.
22,50	Blanc sensiblement.	Nul ou presque nul.
23,00	Blanc sensiblement.	Rouge violacé pourpre, sensible.
28,00	Blanc sensiblement.	Rouge orangé.
32,50	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre.
59,00	Blanc à peine verdâtre.	Blanc à peine rougeâtre.
Nota. Entre ces azimuts, E ne fait que pâlir graduellement, tandis que O tend graduellement au vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°.		
90,00	Blanc verdâtre, ou vert bleuâtre pâle.	Blanc sensiblement.

On a fait deux séries avec le verre rouge. Mais le tube a été raccourci et amené à 512mm. La première est faite par moi, la deuxième par M. Melloni.

E rouge évanouissant.	E rouge reparaissant.	E rouge évanouissant.	E rouge reparaissant.
16,00	25,75	17,00	24,00
14,75	26,00	18,00	23,50
15,00	24,75	17,50	23,00
15,00	25,75	16,00	23,50
15,00	23,00	16,00	24,00
15,00	25,00	17,00	24,50
		16,50	23,00
90,75	150,25	17,00	22,50
150,25		17,16	23,83
		18,00	23,00
241,00			
$\frac{1}{12}$ 20,083		170,17	234,83
			170,17
			405,00
			$\frac{1}{20}$ 20,25

Résumé des deux séries : 1re 20,083
2e 20,25

Déviation moyenne : $\alpha = 20,167$

3e Série. — *La même dissolution. Tube de* 321mm.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
13,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre sensible.
14,00	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul. Vert bleuâtre finissant, rouge pourpre violacé commençant.
15,00	Blanc sensiblement.	Rouge pourpre violacé.
19,00	Blanc sensiblement.	Orangé rougeâtre.
22,50	Blanc sensiblement.	Jaune pâle.
Nota. De 22°,50 à 90 E pâlit graduellement jusqu'à la blancheur ; O se colore graduellement en vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°.		
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Pas de série du verre rouge.

4e Série. — *La même dissolution. Tube de 147^mm^.*

A.	E.	O.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
5,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible.
6,33	Blanc sensiblement.	Nul ou presque nul.
7,00	Blanc sensiblement.	Rouge violacé sombre, mais sensible.
9,00	Blanc sensiblement.	Rouge orangé ou orangé rougeâtre.
10,00	Blanc sensiblement.	Jaune sale un peu rougeâtre.
Nota. Entre ces azimuts E ne fait que pâlir graduellement, tandis que O se colore peu à peu en vert bleuâtre.		
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Pas de série du verre rouge.

5e Série. — *Tube de 80^mm^.*

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
2,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible.
3,50	Blanc sensiblement.	Nul.
5,00	Blanc sensiblement.	Rouge violacé sensible.
Nota. Entre ces azimuts E ne fait que pâlir graduellement, et O tendre graduellement au vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°.		
90,00	Vert bleuâtre pâle.	Blanc sensiblement.

Pas de série du verre rouge.

L'azimut auquel E devient nul se déterminerait imparfaitement par l'observation directe, parce que E reste quelque temps insensible autour de cette position précise. C'est pourquoi on l'a déduite de limites prises avant et après, par plusieurs alternatives où l'on observait successivement la disparition du vert bleuâtre et la réapparition du rouge violacé.

VERT BLEUATRE ÉVANOUISSANT.	ROUGE VIOLACÉ NAISSANT.
+ 3,00	4,33
2,75	5,00
2,33	4,00
2,50	4,33
2,75	4,17
Somme.... 13,33	Somme.... 21,83
21,83	
35,16	Moyenne : $\frac{1}{10}$ = 3,5167

On voit par cet exemple combien ce procédé comporte d'exactitude, puisque les déterminations partielles ne diffèrent jamais de plus d'un degré.

Établissement de la loi de proportionnalité d'après les observations précédentes.

Commençons par considérer les deux longueurs pour lesquelles la déviation à travers le verre rouge a été observée, et voyons s'il y a un rapport de proportionnalité entre ces deux éléments. Nous aurons ainsi

LONGUEURS DES TUBES.	DÉVIATION observée à travers le verre rouge.	LA MÊME, CALCULÉE d'après la loi de proportionnalité.	EXCÈS DU CALCUL sur l'observation.
1003	37°,958	38°,405	+ 0°,553
512	20,167	19,644	— 0,523
1515	58,125		

En divisant la somme des déviations 58,125 par la somme des longueurs 1515, on aura la rotation pour un millimètre. Ce sera le coefficient de la proportionnalité, si elle existe. Multipliant donc partiellement chacune des deux longueurs par ce rapport, on devra retrouver les déviations correspondantes. C'est ce que montre la troisième colonne du tableau, où l'on voit que les écarts sont de l'ordre des erreurs que ce genre d'expérience comporte, à moins que l'on ne les atténue par des moyennes déduites d'un grand nombre d'observations; ce que l'on n'a pas voulu faire ici, afin de ne pas chercher à leur donner l'inutile apparence d'une exactitude exagérée, qu'on peut d'ailleurs à volonté obtenir.

Examinons maintenant si, dans les observations faites sans verre rouge, il existe quelque teinte de E qui se reproduise dans les différents tubes à des azimuts proportionnels aux longueurs. Dans les substances qui suivent la loi de rotation générale des rayons simples, le calcul et l'expérience s'accordent à montrer que cette proportionnalité a lieu pour l'image E, lorsque sa teinte passe du violet bleuâtre au violet rougeâtre, auquel cas elle se trouve en même temps être presque à son minimum d'intensité, de sorte que si la quantité absolue de la déviation est peu considérable, la différence avec le minimum est inappréciable, et alors l'image E semble s'évanouir. Nos cinq séries actuelles présentent un semblable caractère de disparition, et de plus il se trouve compris entre des variations de teintes analogues. Essayons en conséquence si le rapport de proportionnalité aurait lieu pour les déviations qui y correspondent; tel est l'objet du tableau suivant :

LONGUEURS DES TUBES en millimètres.	DÉVIATION OBSERVÉE quand l'image E devient évanouissante.	LA MÊME, CALCULÉE d'après la loi de proportionnalité.	EXCÈS DU CACUL sur l'observation.
1003	43°,00	43°,316	+ 0°,316
518	22,50	22,305	— 0,195
321	14,00	13,862	— 0,138
147	6,33	6,347	+ 0,017
80	3,52	3,454	— 0,066
2069	89,35		

Les écarts autour de la loi de proportionnalité sont de l'ordre des erreurs inévitables dans ce genre d'observation; et l'on peut remarquer que leur étendue absolue devient moindre dans les très-petites déviations, parce que le caractère tiré de la variation de la teinte de E est alors excessivement sensible. Ces résultats montrent avec évidence qu'ici, comme dans toutes les autres substances à rotation active, l'azimut auquel la teinte E passe du bleu au rouge violacé est, pour une même dissolution, exactement proportionnel aux longueurs des tubes, conséquemment aux poids absolus d'acide traversés par le rayon polarisé; et en outre, dans la proportion de dosage de la solution observée ici, cet azimut de passage se trouve coïncider sensiblement avec le minimum d'intensité de E, puisque E y devient insensible. Remarquons toutefois que le rapport de proportionnalité propre à l'azimut dont il s'agit, ne peut être obtenu, et même espéré que dans des épaisseurs telles que les solutions y soient incolores. Car la coloration le déplacerait nécessairement d'une manière inégale, selon qu'elle serait plus ou moins sensible; ce qui détruirait toute proportionnalité. Le degré d'épaisseur

où cette limitation commence doit conséquemment varier avec le dosage des solutions, et l'expérience seule peut le faire connaître. Celle que nous venons d'étudier ici était sensiblement incolore, même dans le tube de 1003^{mm}; ou tout au plus, commençait-on à y découvrir une faible nuance verdâtre. Mais cette teinte verte y serait devenue plus intense si la quantité d'acide eût été plus forte; et alors la composition colorifique des images O, E, n'aurait plus été comparable dans les grandes et les petites épaisseurs.

Nous avons dit que, pour toutes les substances qui suivent la loi de rotation générale des rayons simples, l'azimut moyen du verre rouge, et l'azimut de passage observé comme tout à l'heure, sont entre eux à épaisseur égale, dans le rapport constant de $\frac{23}{30}$. Pour savoir s'il en est de même dans la solution tartrique que nous venons d'observer, nous n'avons qu'à prendre la valeur moyenne de la déviation du verre rouge, pour un millimètre, laquelle sera $\frac{58,125}{1515}$, et la diviser par la valeur analogue de l'azimut de passage qui est $\frac{89,35}{2069}$. Le rapport de ces deux quantités, mis sous la forme de trentièmes, se trouve être $\frac{26,652}{30}$, sensiblement différent de $\frac{23}{30}$, et plus rapproché de l'unité. Ceci prouve que les solutions tartriques ne dispersent pas les plans de polarisation des divers rayons simples, comme le font le cristal de roche et toutes les autres substances qui suivent la même loi de rotation. C'est aussi ce que montrait la succession même des teintes exprimée par nos tableaux d'observation, quand on les compare à celles que donnent les autres substances pour

une rotation du rayon rouge égale. Pour le moment, je me borne à constater cette différence de loi comme un fait indubitable; nous essaierons, plus loin, de la mesurer dans ses détails, et de découvrir la relation particulière des rotations qui la produisent.

Je vais maintenant rapporter une suite d'observations absolument pareilles aux précédentes, mais faites avec une solution tartrique où la proportion d'acide était plus forte relativement à l'eau.

Expérience N° 2.

Dissolution B d'acide tartrique anglais exactement dosée; proportion pondérable d'acide établie pour 100 de dissolution 0,59992; proportion de l'eau 0,40008; densité apparente 1,3266; température + 25°; densité vraie et actuelle de la solution 1,32307 (*).

Les observations de rotation ont été faites dans trois tubes dont les longueurs en millimètres étaient

518,5
314
80

(*) Pour évaluer la proportion pondérable d'acide j'opère de la manière suivante : je forme une tare constante qui, mise dans un des plateaux d'une balance de Fortin, égale, par exemple, 500 grammes, plus le bocal de verre où la dissolution doit se faire, plus encore un tube de verre pour l'agiter et la mêler. L'équilibre constaté, je pèse approximativement dans une autre balance la quantité d'acide que je veux employer, qui sera, par exemple, 200^{gr}. Cela fait, j'introduis cet acide dans le bocal, en présence de la tare; l'équilibre est rompu, et, pour le rétablir, il faut diminuer les

La dissolution était, dans tous, sensiblement incolore. Voici maintenant les successions des teintes, et les rotations à travers le verre rouge, exprimées comme dans l'expérience

500[es] d'une quantité exactement égale au poids de l'acide introduit. Alors j'enlève le bocal; j'y verse le volume mesuré d'eau qui correspond approximativement à la proportion que je veux introduire; puis je couvre le tout avec une capsule de verre, et j'attends que la dissolution complète de l'acide soit opérée; je l'accélère même, au besoin, en plongeant dans un bain-marie le bocal couvert, puis le laissant revenir à la température extérieure. Quand il est refroidi, je l'essuie, je le découvre, et le portant devant la tare, j'ôte, du plateau où il se trouve, le poids nécessaire pour rétablir l'équilibre. Ce poids est celui de la quantité d'eau définitivement restée dans la solution, et je puis ainsi l'amener à volonté à tel ou tel degré de dosage. Si la solution ainsi faite se trouve contenir quelques légères impuretés, comme cela est presque inévitable, je pèse un très-petit filtre de papier où je la passe; puis je lave ce filtre, en y passant à plusieurs reprises de l'eau distillée pour enlever de son intérieur la portion de matière soluble qui s'y est attachée et qui faisait partie de la solution. Cela fait, je le laisse sécher spontanément dans son entonnoir pendant tout le temps nécessaire. Alors je le retire, et le pèse de nouveau. J'ai ainsi le poids des matières étrangères insolubles qui ont pu se trouver mêlées à l'acide, et je les déduis de son poids. La pureté des matières que j'ai employées a presque toujours rendu cette correction insensible. Toutefois, j'ai cru devoir décrire les soins que j'ai pris, afin que l'on pût prendre confiance dans l'exactitude des résultats. La méthode de peser avec une tare constante, telle que je viens de la décrire, a toute l'exactitude des doubles pesées, sans exiger deux opérations, pour la détermination de chaque poids partiel; et l'opération, ainsi conduite, est tout aussi prompte qu'avec une balance dont les bras seraient égaux. Lorsque le dissolvant n'a pas dû être de l'eau distillée, mais quelque autre liquide plus évaporable, comme l'alcool ou l'esprit de bois, je n'ai plus effectué les pesées dans un bocal simplement couvert, mais dans des fioles de verre mince, bouchant à l'émeri, et pouvant, au besoin, être plongées dans un bain d'eau tiède pour accélérer la dissolution.

précédente. La rotation est toujours dans le sens ↗, comme précédemment.

Première série. — *Tube de* 518,5mm.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement, sans aucune nuance de rouge appréciable.	Vert bleuâtre abondant.
17,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-pâle, presque blanc.
22,00	Blanc de lait.	Blanc bleuâtre plutôt que verdâtre.
23,00	Blanc de lait.	Bleu sombre.
25,00	Blanc de lait.	Bleu sombre un peu violacé.
25,75	Blanc sensiblement.	Bleu violacé très-sombre. Minimum.
30,50	Blanc sensiblement.	Rouge violacé pâle, couleur lie de vin.
35,00	Blanc avec trace de verdâtre.	Blanc rougeâtre.
61,00	Blanc verdâtre.	Blanc rougeâtre plus pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Depuis 35° jusqu'à 90°, E ne fait que pâlir et se rapprocher de la blancheur, tandis que O se colore graduellement en vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°. Les observations autour du minimum de E auraient dû être plus serrées, afin de suivre jusqu'à leurs dernières traces les teintes bleu et violet rougeâtre qui le comprennent. Mais je ne sentais pas, dans le commencement, l'importance de ces détails.

Deux séries du verre rouge ont été observées, la première par moi, la seconde par M. Melloni. Elles comprennent vingt-six observations. Leur moyenne a donné pour déviation 25°,325.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Tube de* 314mm.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement, sans apparence de rougeâtre.	Vert bleuâtre.
9,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre plus foncé.
13,00	Blanc sensiblement.	Bleu blanchâtre pâle et sombre en intensité, mais décidé quant à sa teinte bleue.
17,75	Blanc sensiblement.	Bleu très-sombre un peu violacé. Minimum.
22,00	Blanc sensiblement.	Rouge violacé pâle. Couleur lie de vin pâle.
36,00	Blanc très-légèrement verdâtre.	Blanc très-légèrement rougeâtre.
45,00	Blanc légèrement verdâtre.	Blanc légèrement rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il est de même, ici, à regretter que l'on n'ait pas cherché à saisir les dernières nuances des teintes qui entourent le minimum d'intensité. On l'a fait plus tard dans d'autres observations. Ici, à partir de 36°, E ne fait que pâlir en se rapprochant de la blancheur; tandis que O se colore graduellement en vert bleuâtre. Deux séries du verre rouge ont été observées, l'une par moi, l'autre par M. Melloni; chacune de 10 observations. Leur moyenne a donné pour déviation 15°,663.

3e Série. — *Tube de* 80^mm.

A.	O.	E.
0	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
3	Blanc sensiblement.	Blanc sale presque nul.
3,916	Blanc.	Bleu très-sombre, sale, un peu violacé. Minimum.
7	Blanc sensiblement.	Rouge violacé très-pâle; couleur lie de vin pâle.
10	Blanc sensiblement.	Lie de vin plus pâle, presque blanc.
39	Blanc sensiblement.	Blanc sensiblement.
46	Blanc tant soit peu verdâtre.	Blanc sensiblement.
90	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

L'azimut minimum a été déterminé par l'évanouissement et la réapparition des teintes environnantes. Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de dix observations; l'une par moi, l'autre par M. Melloni. Leur moyenne a donné pour rotation 3°,821.

Confirmation de la loi de proportionnalité par les observations précédentes.

Cette confirmation se trouve dans la comparaison des longueurs des trois tubes avec les rotations correspondantes observées à travers le verre rouge, comme le montre le tableau suivant, analogue à celui de la page 150.

LONGUEURS des tubes en millimètres.	DÉVIATIONS observées à travers le verre rouge.	LA MÊME, calculée d'après la loi de proportionnalité.	EXCÈS du calcul sur l'observation.
518,5	25°,325	25°,461	+ 0°,136
314,0	15,663	15,419	— 0,244
80,0	3,821	3,928	+ 0,107
912,5	44,809		

La petitesse des écarts exprimés dans la dernière colonne, montre qu'ici, comme dans la solution précédente, les déviations à travers le verre rouge sont exactement proportionnelles aux longueurs des tubes, conséquemment aux quantités pondérables d'acide traversées par le rayon polarisé.

Voyons si une proportionnalité analogue existe pour les azimuts du minimum d'intensité observés à l'œil nu. Les résultats de cette épreuve sont exprimés dans le tableau suivant :

LONGUEURS des tubes en millimètres.	DÉVIATION correspondante au minimum d'intensité observée.	LA MÊME calculée d'après la loi de proportionnalité.	EXCÈS du calcul sur l'observation.
518,5	25°,750	26°,943	+ 1°,193
314	17,750	16,316	— 1,434
80	3,916	4,157	— 0,241
912,5	47,416		

Les écarts contenus dans la dernière colonne sont beaucoup plus sensibles qu'avec le verre rouge. Néanmoins, on

peut encore les considérer comme tolérables, en y voyant l'indication moins précise du minimum d'intensité, que peut-être aussi l'on n'avait pas limité, dans chaque série, avec autant de précision qu'on aurait pu le faire. Un résultat de ces nombres, bien digne de remarque, c'est que le rapport des déviations, pour le verre rouge et pour l'intensité minimum, à épaisseur égale, ne paraît plus être ici le même que dans la première solution. Car le rapport actuel est $\frac{44,809}{47,416}$ ou $\frac{28,351}{30}$, au lieu de $\frac{26,652}{30}$ que nous avions trouvé alors. Toute petite qu'est la différence, il semble difficile de l'attribuer aux erreurs des observations. Ceci offrira donc une particularité essentielle à examiner dans les expériences qui vont suivre. Car la variation de ce rapport, pour les liquides sensiblement diaphanes et incolores, suppose nécessairement une différence dans la loi suivant laquelle les plans de polarisation des divers rayons simples sont dispersés.

Les observations faites avec le verre rouge ne sont point susceptibles de pareils changements, puisqu'elles se rapportent toujours à une même espèce de rayon sensiblement simple. Sous ce rapport, les résultats en sont donc exactement comparables dans nos deux solutions. Mais, pour mettre en évidence leurs conséquences physiques, il faut profiter de la loi de proportionnalité, pour ramener les deux déviations du rayon rouge aux valeurs qu'elles auraient, si le poids d'acide traversé était le même dans l'une et dans l'autre solution.

A cet effet, soit α la déviation du rayon rouge observée dans un tube de la longueur l, cette longueur étant exprimée en millimètres. La déviation à travers un millimètre sera $\frac{\alpha}{l}$. Désignons maintenant par δ la densité non pas apparente,

mais réelle et actuelle de la solution observée, c'est-à-dire le poids d'un centimètre cube de cette solution exprimé en grammes, à la température où on l'observe, lequel peut se déduire de la densité apparente, comme je l'ai expliqué plus haut. Ce sera aussi le poids d'un millimètre cube de la solution exprimé en milligrammes; et si elle contient la fraction ε d'acide dans chaque unité de poids, le poids absolu d'acide contenu dans le millimètre cube vaudra en milligrammes $\varepsilon\,\delta$. Maintenant, concevons que le tube d'observation ait sa surface de section exactement égale à un millimètre carré. Son volume, pour 1 millimètre d'épaisseur, sera 1 millimètre cubique, contenant, par ce qui précède, la quantité pondérable d'acide $\varepsilon\,\delta$. Ainsi, en divisant la déviation millimétrique $\frac{\alpha}{l}$ par $\varepsilon\,\delta$, le quotient $\frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$ exprimera la part proportionnelle de chaque milligramme d'acide dans la rotation qu'on observe. Conséquemment, si l'effet moléculaire de l'acide reste le même dans les diverses proportions d'eau où on le dissout, en sorte qu'il ne fasse que s'y disséminer, comme il est d'ailleurs prouvé par d'autres expériences que le seul écartement des particules actives n'a aucune influence sur leur action rotatoire propre, la quantité $\frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$, calculée comme nous venons de le dire, devra rester constante pour toutes les diverses solutions. Mais si elle change avec la proportion d'eau, on en devra conclure que l'action propre de l'acide se trouve modifiée par cette proportion; soit que sa constitution moléculaire propre en soit altérée, soit plutôt que, se combinant avec une portion de l'eau qui se trouve présente, il forme ainsi une nouvelle molécule douée d'une autre faculté rotatoire inhérente à sa constitution.

Le rapport $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ est ce que j'ai appelé *le pouvoir de rotation moléculaire*. On voit que sa constance ou sa variabilité fournit un caractère distinctif entre le cas de simple mélange, et celui de combinaison (*).

Appliquant ceci à nos deux solutions d'acide tartrique on obtient les résultats suivants, où le pouvoir moléculaire $[\alpha]$ est exprimé pour 100mm, afin que ses chiffres significatifs ne se trouvent pas inutilement précédés par deux zéros

	Solution A.	Solution B.
Densité apparente observée	1,1725	1,3266
Température..............................	+26°	+25°
Densité vraie actuelle.................... δ	1,16919	1,32307
Proportion d'acide dans l'unité de poids.... ε	0,3427	0,59992
Longueur du tube où la déviation est observée l	1515mm	912mm5
Déviation observée à travers le verre rouge. α	58°125	44°809
Pouvoir moléculaire de rotation pour 100mm. Conclu........................$[\alpha]$	9,55402	6,18666

L'inégalité de ces valeurs de $[\alpha]$ n'est pas douteuse. Leur effet expérimental peut s'exprimer de la manière suivante : Prenez un poids 2 P d'acide tartrique cristallisé, par exemple, 200 grammes; faites-en dissoudre chaque moitié séparément

(*) L'expression que nous obtenons ici du pouvoir rotatoire est identique avec celle que nous avions déjà formée ci-dessus, page 101. La marche du raisonnement qui y conduit est seulement un peu différente. J'aurais donc pu me borner ici à employer cette expression, comme déjà démontrée. Mais, dans une matière aussi nouvelle, il ne m'a pas semblé inutile d'arriver, par des considérations diverses, à cet élément fondamental.

dans des quantités d'eau qui soient, pour la première $100^g \frac{0,6573}{0,3427}$ ou $191^g,800$, pour la seconde $100^g \frac{0,40008}{0,59992}$ ou $66^g,889$; supposez la température de $25^o,5$: vous aurez deux solutions d'inégal volume et d'inégale densité. Enfermez-les toutes deux séparément dans deux tubes de même diamètre, et dont les longueurs soient telles que chaque solution s'y trouve exactement contenue en totalité. Si vous faites traverser ces deux tubes par un même rayon rouge préalablement polarisé, ce rayon rencontrera dans les deux cas le même poids de particules acides dont il subira successivement l'influence; et cependant la déviation totale de son plan de polarisation sera une fois et demie plus considérable dans la solution la plus étendue.

Il n'est pas besoin de réaliser matériellement cette épreuve; elle se trouve toute faite dans les observations que nous venons de rapporter, lorsqu'on les combine avec la loi de proportionnalité que nous avons établie. En effet, conservant aux lettres l, ε, α, les significations que nous leur avons attribuées, si P est le poids égal d'acide employé pour chaque solution, la quantité d'eau qu'on devra y joindre sera $P\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$; ce qui donnera pour poids total de la solution $P+P\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$ ou $\frac{P}{\varepsilon}$, résultat évident de lui-même. Maintenant, la température étant supposée de 26° pour la solution la plus étendue, sa densité vraie actuelle sera δ, conséquemment son volume $\frac{P}{\varepsilon\delta}$. Soit R le rayon commun des tubes que l'on veut employer, et L la longueur inconnue du tube convenable pour contenir la solution que nous considérons. En appelant π le rapport de la circonférence au diamètre, le volume intérieur de ce tube sera $\pi R^2 L$; et, puisqu'il doit égaler $\frac{P}{\varepsilon\delta}$,

sa longueur devra être $\frac{P}{\pi R^2 \varepsilon \delta}$. Or, α est la déviation qu'une telle solution fait éprouver au rayon rouge dans une longueur l, ou, ce qui revient au même, cette déviation pour une épaisseur d'un millimètre est $\frac{\alpha}{l}$. Donc, pour la longueur L, elle devra être $\frac{\alpha L}{l}$ ou $\frac{\alpha P}{\pi R^2 l \varepsilon \delta}$, en substituant à L sa valeur.

La déviation opérée par la seconde solution se calculera de la même manière, en donnant aux lettres α, l, ε, δ, les valeurs qui leur conviennent et que nous avons toutes déterminées plus haut expérimentalement. Puis donc que nous supposons les poids P d'acide égaux entre eux, et le rayon R du tube pareil pour les deux solutions, les déviations opérées dans l'une et dans l'autre par le poids P d'acide, aux températures respectives de 26° et 25°, seront entre elles comme les valeurs du facteur $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$, c'est-à-dire comme 9,55402 à 6,18666, conformément à la conclusion exprimée plus haut.

L'importance de ce résultat exigeait qu'on en développât toutes les circonstances pour les divers degrés de dilution auxquels une même solution puisse être amenée. C'est ce que l'on a fait dans les expériences suivantes :

Ayant formé une dissolution pareille à B de la page 162, avec des proportions exactement connues d'eau et d'acide, on a observé la déviation qu'elle imprimait au rayon polarisé transmis à travers le verre rouge. Puis on en a pris un poids connu auquel on a ajouté un poids connu d'eau, et l'on a ainsi formé une seconde solution plus étendue B, dont les proportions étaient calculables par les éléments

qui la constituaient. Celle-ci observée, on s'en est servi pour former une troisième plus étendue encore, que l'on a observée pareillement; et l'on a continué ainsi progressivement à former de nouvelles solutions de dosages connus, toutes déduites les unes des autres, jusqu'aux derniers termes de dilution où les déviations ont pu être aperçues exactement.

Un seul exemple suffira pour indiquer le calcul de ces déductions successives.

La proportion pondérable des éléments de B dans l'unité de poids était comme il suit :

Acide tartrique cristallisé.. $\varepsilon = 0{,}59992$.
Eau distillée............. $e = 0{,}40008$.

On a pris de cette dissolution $74^g{,}49$; contenant en conséquence......... Acide $44^g{,}688$. Eau $29^g{,}802$

On y a ajouté un poids d'eau égal à............. 15,39

Donc, poids total d'eau contenu dans B_1......... $45^g{,}192$

Ayant le poids d'acide et d'eau qui composent B_1, on en déduit la proportion de chacun de ces éléments dans l'unité de poids, savoir :

Acide tartrique cristallisé $\varepsilon_1 = 0{,}497197$
Eau distillée............ $e_1 = 0{,}502803$

De là, par une nouvelle addition d'eau, on déduira une nouvelle dissolution B_2, dont on connaîtra de même les éléments, et ainsi des autres. Tous ces calculs s'effectuent par logarithmes avec beaucoup d'exactitude et de facilité.

Supposant donc une suite de solutions ainsi formées par

déductions les unes des autres, on mesure leurs densités apparentes, et les déviations qu'elles opèrent à travers le verre rouge à une même température, dans des tubes connus; après quoi on calcule leurs pouvoirs de rotation moléculaire par la formule

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l.\varepsilon.\delta}$$

C'est ainsi qu'a été faite la série d'expériences dont nous allons rapporter les résultats. Il eût été physiquement impossible que toutes les solutions successives eussent été formées et observées rigoureusement à une même température. Mais elles l'ont été à des températures très-peu différentes, que l'on a indiquées pour chaque solution. Quoique les variations de ces éléments aient une action sensible sur le pouvoir de rotation moléculaire à dilution égale, cependant leur influence y est très-faible comparativement au degré même de dilution; du moins entre les limites de température où nos solutions sont formées; et ainsi, sous ce rapport, on peut les considérer comme sensiblement comparables. Les éléments constitutifs des solutions, leurs effets et leur pouvoir rotatoire sont rassemblés dans les tableaux suivants, où les lettres dont nous avons déjà fait usage conservent les mêmes significations que nous leur avons précédemment attribuées.

Expérience N° 3.

Une portion de la même dissolution B déjà employée; longueur du tube d'observation 519^{mm}; la succession des teintes sensiblement la même que précédemment; l'azimut de passage par vision directe $27°$.

On a fait quatre séries du verre rouge, chacune de dix ob-

servations. Deux ont été observées par moi, deux par M. Melloni. Voici les résultats (*) :

		DÉVIATION MOYENNE.
1re Série.	Biot..........	25°,46
	Melloni......	26,78
	Melloni......	25,73
	Biot..........	25,57
Moyenne..............		25,885

D'après la loi de proportionnalité, cette déviation peut s'ajouter à celles que nous avons déjà obtenues pour la même dissolution B, en joignant aussi le nombre 519 à la somme

(*) En comparant ces déviations à celles qui ont été rapportées plus haut pour la même dissolution, on les trouve un tant soit peu plus fortes. Il en est de même de l'azimut de passage. Cela peut tenir à la circonstance suivante. Les observations relatives à l'expérience n° 3 ont été faites avec une portion de la dissolution B qui avait été filtrée, et dont la densité avait été déterminée après le filtrage. Postérieurement à cette expérience, on voulut vérifier la loi de proportionnalité pour des doses d'acide aussi fortes; à cet effet, on prit ce qui restait de la dissolution B filtrée, et l'on y ajouta une autre proportion non filtrée de la même dissolution. Or, quand une dissolution n'est pas complétement saturée, il est possible que le filtrage augmente quelque peu sa concentration, tant par l'évaporation spontanée qui a lieu tandis qu'il s'opère, que par l'imbibition même du filtre, qui, peut-être, s'exerce inégalement sur les éléments constituants de la solution. J'ai cru plusieurs fois m'apercevoir qu'il en était ainsi; et, sans pouvoir tenir compte de ces petites différences, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile d'indiquer la cause vraisemblable qui les produit.

des longueurs des tubes précédents; nous aurons ainsi pour cette dissolution,

$$l = 912,5 + 519 = 1431,5; \quad \alpha = 44^\circ,809 + 25^\circ,885 = 70,694.$$

La déviation actuelle 25°,885 étant divisée par l'azimut de passage 27°, leur rapport, exprimé en trentièmes, se trouve être $\frac{28,760}{30}$; peu différent de $\frac{28,351}{30}$ qui se déduit des précédentes observations. Avec ces données, et les proportions constitutives de la solution, le pouvoir de rotation moléculaire $[\alpha]$ de l'acide, pour 100 millimètres, s'obtiendra par la formule $[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$; et l'on en tire $[\alpha] = 6,22180$; valeur à peine différente de celle que nous avions déjà obtenue plus haut.

Expérience N° 4.

Dissolution B_1 déduite de B étendue d'eau en raison connue. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution : $\varepsilon = 0,497197$; proportion d'eau : $e = 0,502803$; densité apparente observée 1,26061; température 28°; densité vraie actuelle $\delta = 1,25628$; longueur du tube d'observation $l = 523^{mm},5$.

Les déviations et les teintes des images ont été telles qu'il suit :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre abondant et bien coloré.
27,00	Blanc sensiblement.	Bleu foncé sombre, sans mélange de violet rougeâtre.
27,70	Blanc sensiblement.	Nul.
28,00	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre ou rouge violacé sensiblement.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Depuis 28° jusqu'à 90°, E pâlit progressivement, tandis que O se colore graduellement en vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°. Aucune position du prisme ne donne E distinctement orangé ou jaune, comme cela arrive au delà de l'azimut de passage, dans les dissolutions plus étendues, par exemple, dans A, et comme on en verra encore plus loin d'autres exemples. L'azimut de passage a été déterminé ici par la moyenne de dix observations de limites, dont les écarts n'excédèrent pas 1°. Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de vingt observations, l'une par moi, l'autre par M. Melloni. Leur moyenne a donné, pour la déviation de ce rouge, $\alpha = 25°,0485$. En divisant α par l'azimut de passage 27,7, et réduisant le quotient en trentièmes, on trouve pour leur rapport, $\frac{27,128}{30}$, plus différent de l'unité que celui de B. Avec les données précédentes, le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide, dans la solution actuelle, se calculera par la formule $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$; d'où l'on tire $[\alpha] = 7,66036$.

Expérience N° 5.

B_2 déduit de B_1 étendu d'eau en raison connue. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0,314287$; proportion d'eau $e = 0,685713$; densité apparente observée 1,15375; température + 25,5; densité vraie actuelle $\delta = 1,15056$; longueur du tube d'observation 519,5.

Les déviations et les teintes des images ont été observées comme il suit :

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre pâle.
20,00	Blanc sensiblement.	Bleu très-visible.
21,00	Blanc sensiblement.	Bleu évanouissant, violet rougeâtre non existant.
23,00	Blanc sensiblement.	Rouge violacé.
27,00	Blanc de lait.	Rouge orangé ou orangé rougeâtre.
40,33	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre.
48,50	Vert bleuâtre pâle.	Blanc rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.	Blanc sensiblement.

Ici, les teintes de E sont plus développées que dans les dissolutions précédentes. L'azimut de passage paraît être 21°. Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de dix observations, l'une par moi, l'autre par M. Melloni. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 18°,825$, dont le rapport à l'azimut de passage est $\frac{26,893}{30}$. Avec ces données, le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide, dans la présente solution, se calculera par la formule $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$, d'où l'on tire $[\alpha] = 10,02102$.

Expérience N° 6.

B_3 déduit de B_2 étendu d'eau en raison connue. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0,203112$; proportion d'eau $e = 0,796888$; densité apparente observée 1,096763; température + 22°; densité vraie actuelle $\delta = 1,09462$; longueur du tube d'observation sans verre rouge 515^{mm}; avec le verre rouge 518.

Voici les observations des teintes de E dans 518. Malheureusement, on ne leur a pas donné assez de détails. On s'est

presque borné à fixer l'azimut de passage exactement, par les limites de disparition et de réapparition.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
14,466	Blanc sensiblement.	Bleu évanouissant.
15,200	Blanc sensiblement.	Rouge violacé naissant.
90,00	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait une série du verre rouge, composée de vingt observations. Elle a été difficile, le temps étant couvert et sombre, ce qui rend les limites de disparition et de réapparition plus larges. Néanmoins, ces limites s'accordaient très-bien entre elles. Leur moyenne a donné, pour la déviation de ce rouge, $\alpha = 12°,6835$; l'azimut de passage intermédiaire entre les limites de disparition et de réapparition est $14°,8333$ pour 515^{mm}, ce qui donne, pour 518, $14°,9197$. Le rapport de ces deux éléments est $\frac{25,5194}{30}$. Avec ces données, le pouvoir moléculaire de rotation de l'acide, dans la dissolution, se calculera par la formule $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$, et l'on en tire pour sa valeur $[\alpha] = 11,0128$.

Expérience N° 7.

B_4 déduit de B_3 étendu d'eau en raison connue. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0,120991$; proportion d'eau 0,879009; densité apparente observée 1,056088; température $+ 19°$; densité vraie actuelle $\delta = 1,054648$; longueur du tube d'observation 1003. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
16,50	Blanc sensiblement.	Blanc bleuâtre très-faible d'intensité.
18,00	Blanc sensiblement.	Blanc très-faible, plutôt verdâtre que rougeâtre.
19,00	Blanc sensiblement.	Blanc rougeâtre très-faible d'intensité.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

On ne voit plus dans E ni violet ni rouge violacé séparés : à peine une nuance d'un jaune rougeâtre vers 19°,30′ de déviation. Au delà de cette limite, E ne fait plus que pâlir progressivement, tandis que O se colore peu à peu en vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°. L'azimut de passage peut être fixé à 18°. Il a été fait une série du verre rouge, composée de vingt observations qui s'accordaient très-bien entre elles. Leur moyenne a donné, pour la déviation de ce rouge, $\alpha = 15°,766$, dont le rapport à l'azimut de passage est $\frac{25,508}{30}$. Avec ces données, on peut calculer le pouvoir moléculaire de rotation de l'acide dans la solution actuelle, et l'on trouve pour sa valeur dans 100^{mm}, $[\alpha] = 12,3183$.

EXPÉRIENCE N° 8.

B_5 déduit de B_4 étendu d'eau en raison connue. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0{,}06000$; proportion d'eau $e = 0{,}9400$; densité apparente observée 1,02722; température $+19°$; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}025824$; longueur du tube d'observation 1003. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre assez bon.
7,00	Blanc sensiblement.	Bleu verdâtre ou vert bleuâtre encore sensible.
9,00	Blanc sensiblement.	Nul.
10,50	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Après 10° de déviation, E ne fait plus que pâlir, et O s'approcher graduellement du vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°. Il a été fait une série du verre rouge, comprenant vingt observations, qui s'écartaient extrêmement peu les unes des autres. On a trouvé ainsi sa déviation $\alpha = 7°{,}600$, dont le rapport à l'azimut de passage 9° est $\frac{25{,}333}{30}$. Avec ces données, on peut calculer le pouvoir moléculaire de rotation de l'acide dans la solution actuelle, et l'on trouve pour sa valeur, $[\alpha] = 12{,}3111$.

EXPÉRIENCE N° 9.

B_6 déduit, comme le précédent, du reste de B_4 étendu d'eau dans une raison différente. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0{,}039175$; proportion de l'eau $e = 0{,}960825$; densité apparente observée 1,01895; température + 19°; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}016764$; longueur du tube d'observation 1003. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
6,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre finissant.
6,13	Blanc sensiblement.	Passage du bleu verdâtre évanouissant au rouge jaunâtre naissant.
7,50	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre ou jaune rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.	Blanc sensiblement.

Ici, après 7° de déviation, il n'y a plus d'apparition de nouvelles teintes; E ne fait que pâlir graduellement, en même temps que O tend graduellement au vert bleuâtre, de manière à compléter l'inversion à 90°. Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de vingt observations, et leur moyenne a donné la déviation de ce rouge ou $[\alpha] = 5°{,}3885$; en divisant ce nombre par l'azimut de passage 5°,63, et réduisant le quotient en trentièmes, on trouve, pour le rapport de ces deux éléments, $\frac{26{,}366}{30}$, résultat que la loi de continuité semble indiquer devoir être un tant soit peu trop fort. Avec les données précédentes, on peut calculer le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution, et l'on trouve ainsi pour sa valeur $[\alpha] = 13{,}485$.

Tous les résultats des expériences précédentes sont rassemblés dans le tableau suivant :

Désignation de la solution.	Proportion pondérable d'acide, dans l'unité de poids de la solution ε	Proportion pondérable d'eau e.	Rapport du poids de l'eau à celui de l'acide ou $\frac{e}{\varepsilon}$.	Densité apparente de la solution observée.	Température de l'observation.	Densité vraie et actuelle de la solution δ.	Longueur du tube d'observation en millimètres l.	Azimut du minimum d'intensité a.	Déviation du rayon transmis par le verre rouge α.	Numérateur du rapport de α à a en trentièmes ou $\frac{30\,\alpha}{a}$.	Pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution pour 100mm $[\alpha]$.
B. p. 166	0,59992	0,40008	1,666689	1,3266	+25°,0	1,32307	1431,5	74°,416	70,694	28,4996	6,22180
B_1 p. 168	0,49720	0,50280	1,013608	1,2606	28,0	1,25628	523,5	27,700	25,048	27,1289	7,66036
A. p. 144	0,34270	0,65730	1,91800	1,1725	26,0	1,16919	1515,0	65,561	58,125	26,5976	9,55402
B_2 p. 169	0,31429	0,68571	2,1818	1,15375	25,5	1,15056	519,5	21,000	18,825	26,8930	10,02102
B_3 p. 170	0,20311	0,79689	3,9234	1,09676	22,0	1,09462	518,0	14,920	12,683	25,5194	11,01280
B_4 p. 172	0,12099	0,87901	7,2648	1,05609	19,0	1,05465	1003,0	18,500	15,766	25,508	12,3183
B_5 p. 173	0,06000	0,94000	15,667	1,02722	19,0	1,02582	1003,0	9,000	7,600	25,333	12,3111
B_6 p. 174	0,03917	0,96083	24,526	1,01815	19,0	1,01676	1003,0	6,130	5,387	26,366	13,4850

Les nombres contenus dans la dernière colonne de ce tableau confirment toutes les indications que les deux premières solutions A et B seules nous avaient données. Mais ici l'ensemble des résultats met hors de doute leur marche générale. Il devient évident, qu'à poids égal, l'acide exerce une déviation plus forte à mesure qu'il se trouve en présence d'une plus grande quantité d'eau; et la proportion d'eau fait même varier son action inégalement sur les divers rayons simples, comme le prouve la variation progressive du rapport exprimé dans l'avant-dernière colonne. La très-petite anomalie que présente la dernière de ces valeurs, n'a aucune importance; car il suffirait d'admettre des erreurs de $\frac{1}{10}$ de degré en sens contraire, dans les deux termes dont elle dérive, pour l'abaisser à 25,46. La variabilité des résultats numériques ainsi obtenus pour différents dosages montre donc que l'acide n'est pas seulement disséminé et mélangé dans le liquide, mais qu'il lui est combiné chimiquement.

En outre, les principes établis dans le § 1 prouvent que la combinaison dont il s'agit n'est pas constituée suivant une proportion définie qui resterait la même dans tous les dosages. Car, si cela était, le produit fixe, formé d'acide et d'eau, serait toujours en rapport constant de poids avec la quantité d'acide employée. Ainsi, en nommant ce rapport $n+1$, la proportion pondérable de l'élément actif dans P + E serait $(n+1)$ P au lieu de P. Conséquemment, le pouvoir rotatoire propre du produit formé serait égal à nos valeurs actuelles de $[\alpha]$, divisées par le facteur constant $n+1$; et, puisque ce pouvoir devrait rester constant, il faudrait encore que ces valeurs fussent constantes, au lieu que nous les trouvons variables. Ce résultat est précisément celui que nous avons établi dans les pages 104, 105, 106 du § 1 pour le cas où le dissolvant, qui est ici de l'eau, n'exerce par lui-même aucun pouvoir de rotation.

Pour manifester le mode d'accroissement des valeurs de $[\alpha]$, il n'y a qu'à les construire comme ordonnées, en prenant pour abscisses les rapports successifs du poids de l'eau à celui de l'acide, qui sont exprimés dans la dernière colonne de notre tableau. Le résultat est évidemment une courbe dont la flexion progressive ne peut être méconnue. Les ordonnées représentant les pouvoirs rotatoires de l'unité d'acide croissent d'abord rapidement avec les premières quantités d'eau qui lui sont présentées; puis, à mesure que ces quantités augmentent, l'augmentation du pouvoir rotatoire devient plus lente. Enfin, après un certain degré de dilution répondant à peu près ici à notre solution B_4, le pouvoir rotatoire n'éprouve plus que de très-faibles variations qui semblent l'élever asymptotiquement vers une valeur constante; comme si, dans les solutions

très-étendues, la molécule formée d'acide et d'eau n'était plus modifiée que d'une manière insensible par les nouvelles quantités d'eau ultérieurement ajoutées; de sorte qu'elle y nagerait seulement, et s'y répartirait presque à l'état de simple mélange.

Quoique la régularité de la courbe graphique qui s'obtient ainsi pût suggérer l'idée d'en chercher la formule analytique, un tel essai serait inutile et prématuré. Car les observations ont été faites à des températures sensiblement inégales, depuis 28° jusqu'à 19°. Or, on verra plus loin que cet élément influe d'une manière très-sensible sur la valeur absolue du pouvoir rotatoire, à dosage pareil. Sa variabilité trouble donc ici les rapports naturels des nombres contenus dans notre dernière colonne; de sorte que la marche générale du pouvoir rotatoire, sa marche progressivement croissante et asymptotique, demeure seule évidente dans les résultats.

Au reste, sans anticiper sur ce que l'expérience nous fera connaître relativement à la mesure absolue de cette influence, il suffit de savoir que les déviations augmentent quand la température monte, pour démontrer par un simple calcul arithmétique, indépendamment de toute idée antérieure, qu'ici l'acide forme avec l'eau une véritable combinaison chimique, laquelle n'est point définie dans ses proportions.

Considérons, par exemple, les trois solutions désignées par B, B_2, B_3. Pour B et B_2, la température a été presque égale; pour B_3, elle est moindre; et, en la supposant pareille, la déviation observée de B_3 devient relativement trop petite. Nous l'emploierons toutefois avec ce sens d'erreur.

Cela posé, prenons dans le tableau les déviations exercées par chacune de ces solutions sur le même rayon rouge dans les tubes où elles ont été observées. Puis, divisons ces trois déviations par les longueurs respectives des tubes, et multiplions les quotients par 1000; nous aurons la déviation que chaque solution aurait imprimée au même rayon si on l'eût observée dans un tube de 1000^{mm}. Ce sera

Pour la solution	B	49°,3846
	B_2	36,2368
	B_3	24,4846.

Maintenant, comparons les poids d'acide cristallisé qui produisent ces déviations. Pour cela, exprimons par 100^g le poids total de la dissolution B_2 qui est contenu dans son tube de 1000^{mm}; cela est toujours possible, puisque le rayon du tube est arbitraire. La proportion d'acide dans cette solution étant 0,314287, le poids absolu d'acide cristallisé contenu dans le tube sera $31^g,4287$. Lorsqu'on remplacera la solution B_2 par B, ou, ce qui est la même chose, quand on observera la solution B dans un tube ayant même diamètre et même longueur, le poids de cette solution qui y entrera sera plus fort, parce qu'elle est plus dense; et il sera en raison directe des densités vraies actuelles des deux solutions. Prenant donc ces densités dans notre tableau, et multipliant par leur rapport le poids primitif 100^g, on trouvera que le poids de la solution B contenu dans le tube de 1000^{mm} sera $114^g,993$. Et puisque la proportion d'acide dans B est

0,59992, le poids d'acide cristallisé contenu dans les 114^{g},993 sera 68^{g},9867. Un calcul tout pareil appliqué à la solution B_3 fera voir que le tube de 1000^{mm} en contiendra un poids égal à 95^{g},1377, lesquels renfermeront en acide 19^{g},3234. Nous aurons ainsi la correspondance suivante :

INDICATIONS des solutions.	POIDS D'ACIDE cristallisé, contenu dans des tubes d'égal diamètre, ayant tous pour longueur 1000^{mm}.	DÉVIATIONS imprimées à travers ces tubes au plan de polarisation d'un même rayon rouge.	VALEURS que devraient avoir ces déviations, si elles étaient calculées d'après la dernière, proportionnellement aux quantités d'acide.
B	68^{g},9867	49°,3846	87°,4125
B_2	31,4287	36,2368	39,8231
B_3	19,3234	24,4846	24,4846

Or je dis que, d'après ces nombres, l'acide des trois solutions n'est pas simplement mélangé, mais combiné avec l'eau, et que cette combinaison n'est pas en proportion définie.

Car d'abord, s'il était simplement mélangé, les déviations seraient proportionnelles aux nombres d'atomes d'acide rencontrés par le rayon, conséquemment aux poids absolus d'acide contenus dans des tubes de même diamètre et de même longueur, tels que les exprime la seconde colonne. Mais ici, cette proportionnalité est loin d'avoir lieu, comme le prouvent les nombres de la dernière colonne, qui sont calculés dans cette supposition même, en partant de la déviation observée de B_3. Car ils s'écartent progressivement de ceux qui leur correspondent dans la troisième colonne, et l'erreur devient énorme pour la solution la plus chargée. Or, ces différences déjà inadmissibles sont encore au-dessous de la réalité, puisque la déviation de B_3, que nous avons prise pour point de

départ, est relativement trop faible, ayant été observée à une température de 3° plus basse que les autres solutions.

Ainsi, dans ces phénomènes, l'eau devient active, et sa présence accroît l'action moléculaire de l'acide, d'autant plus qu'elle est plus abondante. Elle n'est donc pas simplement mélangée, mais combinée avec lui.

Je dis maintenant que cette combinaison n'est pas en proportion définie. En effet, soit n la proportion supposée, représentant le poids d'eau qui saturerait le poids 1 d'acide. Si nous désignons par a, a_2, a_3, les poids d'acide contenus dans nos trois solutions, tels que la seconde colonne du tableau les exprime, les poids d'eau respectivement nécessaires pour les saturer, seront na, na_2, na_3; et ils se trouveront réellement dans nos trois solutions, puisque, à la température où on les observait, la première même aurait pu admettre plus d'acide, sans précipiter. Conséquemment, les poids des trois combinaisons ainsi formées seront $(n+1)a$, $(n+1)a_2$, $(n+1)a_3$; et puisque, par hypothèse, ce sont là les seules matières actives, les trois déviations observées devraient, comme dans la supposition précédente, leur être respectivement proportionnelles. Cette proportionnalité se trouvant repoussée par les faits, il s'ensuit que le rapport n n'est pas constant; c'est-à-dire que la proportion de la combinaison n'est pas définie (*).

(*) Le caractère d'exclusion développé ici n'est au fond que la variabilité du pouvoir moléculaire de rotation $[\alpha]$, présentée sous une autre forme. En effet, si l'on divise les déviations exprimées dans la troisième colonne par les poids respectifs d'acide qui y correspondent, on aura les déviations imprimées au rayon par un égal nombre d'atomes d'acide dans ces trois cas. Aussi, ces trois quotients ont-ils entre eux précisément les mêmes

Je crois utile de prévenir ici une interprétation qui pourrait se présenter aux personnes qui n'auraient pas pris une idée suffisamment exacte de ce que j'ai appelé le pouvoir rotatoire moléculaire des corps. L'acide tartrique cristallisé employé dans les expériences précédentes, est généralement considéré comme composé d'une certaine combinaison de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène, unie à un atome d'eau; comme l'exprime la formule chimique suivante, où les nombres employés en exposants indiquent des multiples (*) :

$$\text{Acide tartrique cristallisé} = C^8 H^4 O^5 + H^2 O.$$

Or, on pourrait concevoir, *mathématiquement*, que, dans les solutions aqueuses, ce n'est pas ce composé total qui s'unit à l'eau, mais seulement l'acide anhydre $C^8 H^4 O^5$; ou encore l'un des radicaux hypothétiques $C^8 H^2 O^4$, $C^8 O^3$, que permettent, *spéculativement*, les décompositions équivalentes

$$\begin{array}{l} C^8 H^4 O^5 + H^2 O \\ C^8 H^2 O^4 + 2 H^2 O \\ C^8 O^3 + 3 H^2 O \end{array}$$

---

rapports que les valeurs du pouvoir rotatoire [α], rapportées dans la dernière colonne du tableau de la page 175. Car on en déduit ces valeurs mêmes en les divisant tous trois par le nombre constant 0,115056 qui exprime $\frac{1}{10}$ de la densité actuelle de la solution B_1. En présentant la comparaison des résultats sous cette nouvelle forme, je n'ai voulu qu'en rendre la conséquence atomique plus évidente et plus certaine, par la diversité même des modes de discussion qu'on peut employer pour la déduire.

(*) Thénard, *Traité de chimie*, t. IV, p. 36. 1835.

Et alors ce serait ce radical fictif qui se dissoudrait dans l'eau ajoutée, jointe à un, deux, ou trois atomes d'eau, que la combinaison cristalline abandonnerait. Mais il est facile de voir que ces suppositions, vraisemblables ou non vraisemblables, ne porteraient aucune atteinte à notre conclusion essentielle, qui est la formation d'un nouveau système moléculaire, composé d'eau et d'acide, ou du radical quelconque, en proportion non définie. Car, quelque mode de décomposition que l'on voulût attribuer dans les solutions, à l'acide cristallisé, le radical dissous aurait toujours un rapport constant de poids avec cet acide. Soit ce rapport $\frac{1}{n}$. Il s'ensuivrait qu'en mêlant le poids absolu A d'acide cristallisé, au poids E d'eau, pour former une solution, la proportion pondérable de l'élément actif ne serait plus $\frac{A}{A+E}$ dans l'unité de poids de la solution, mais $\frac{A}{n(A+E)}$; et, à cela près, les autres données, qui entrent dans l'expression du pouvoir rotatoire, c'est-à-dire, la longueur du tube d'observation et la densité actuelle de la solution, resteraient les mêmes. Les valeurs du pouvoir rotatoire du radical fictif seraient donc égales à nos valeurs actuelles de $[\alpha]$, multipliées par le facteur commun n, ce qui ne changerait rien à leurs rapports entre elles, non plus qu'aux lois de leurs variations. Or, ce sont ces variations et leurs lois qui constituent ici le caractère de combinaison, et le distinguent du cas de simple mélange; comme aussi ce sont elles qui indiquent le mode progressif suivant lequel la combinaison s'opère, et qui le distinguent de la marche d'une proportion définie. Ainsi, ces deux ordres de conséquences subsisteraient encore intacts, même dans les suppositions, tout à fait hypothétiques, que nous venons d'examiner.

Mais, comme je l'ai annoncé plus haut, l'observation m'a appris que l'action rotatoire des solutions tartriques varie avec leur température. Ainsi, pour mettre en évidence l'effet pur et simple des proportions pondérables d'eau et d'acide dans les solutions, il fallait former et observer une nouvelle série de solutions dont les températures fussent, sinon exactement pareilles, ce qui serait à peu près impraticable, du moins très-peu différentes les unes des autres. C'est ce que j'ai réussi à faire vers la température moyenne de 12°,68, dans une suite de quinze expériences, liées entre elles, comme les précédentes, par des dosages exacts. Et je vais en rapporter les détails sous la forme déjà adoptée précédemment.

Expérience N° 1.

Dissolution C. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0,59601$; proportion d'eau $e = 0,40399$; densité apparente observée 1,3293; température + 14°; température de l'observation 13°15; densité vraie actuelle 1,32854; longueur du tube d'observation 516mm.

La dissolution paraît être très-peu au-dessus de son point de saturation, car la température ayant tant soit peu baissé après l'expérience, il y a eu un commencement de précipitation. Dans le tube d'observation, les images principales semblent entourées d'un halo sensiblement de même couleur qu'elles, mais d'une intensité bien plus faible. C'est là ce qui a empêché d'observer dans le tube de 1003mm. La série des teintes de E n'en présente pas moins l'ordre de succession habituel, comme le montre le tableau suivant :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert pomme un peu jaunâtre.
19,50	Blanc sensiblement.	Bleu violacé sombre.
20,00	Blanc sensiblement.	Violet très-sombre. Minimum.
22,50	Blanc sensiblement.	Violet bleuâtre.
23,67	Blanc un peu jaunâtre.	Violet bleuâtre tirant sur la couleur lie de vin.
26,00	Blanc sensiblement.	Couleur de lie de vin plus pâle.
90,00	Vert pomme un peu jaunât.	Blanc sensiblement.

Après 26°, on ne voit plus de nouvelles teintes. E ne fait que pâlir, O tend au vert pomme, de manière à compléter l'inversion à 90°. On ne voit pas de jaune ni d'orangé distinct, comme dans les expériences nos 1 et 5 de la première série, pages 145 et 170. Il a été fait quatre séries du verre rouge, composées chacune de dix observations bien concordantes. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 18°{,}8084$, dont le rapport à l'azimut du minimum d'intensité 20° est $\frac{28{,}213}{30}$. Avec ces données, le pouvoir rotatoire de l'acide dans la dissolution se calcule par la formule $[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$; d'où l'on tire, pour une longueur de 100^{mm}, $[\alpha] = 4{,}60335$.

Expérience N° 2.

Dissolution D. Proportion pondérable d'acide établie dans l'unité de poids $\varepsilon = 0{,}5497$; proportion d'eau $e = 0{,}4503$; densité apparente observée 1,3008; température 13°,5.

On a observé successivement la solution dans deux tubes. Le premier avait pour longueur $l = 1003^{mm}$; température de l'observation + 14°. La dissolution y paraissait légèrement teinte en jaune verdâtre. La longueur du second tube était

$l = 518^{mm},5$. Température de l'observation $+ 14°$, d'où la densité actuelle pour les deux observations $\delta = 1,29998$. On a noté avec beaucoup de soin et de détail la succession des teintes de E, dans l'un et l'autre tube. La lumière était excellente. Les zéros des divisions des limbes étaient vérifiés très-exactement.

Première série. — *Tube de* 1003^{mm}.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement, sans teinte rougeâtre appréciable.	Vert jaunâtre abondant et bon de teinte.
26,17	Blanc de lait.	Blanc sale presque incolore, peut-être encore un peu verdâtre.
27,25	Blanc de lait.	Blanc sale; mélange de vert bleuâtre précédent et de rouge bleuâtre suivant.
29,50	Blanc légèrement jaunâtre.	Blanc violacé, couleur lie de vin pâle. Coloration très-faible.
31,50	Blanc jaunâtre.	Blanc violacé, couleur lie de vin pâle; c'est un violet léger et de ton faux.
33,50	Blanc jaunâtre.	Couleur lie de vin moins pâle.
34,17	Blanc jaunâtre ou jaune pâle.	Violet pâle couleur lilas.
34,50	Blanc jaunâtre.	Violet moins pâle, couleur de lilas plus foncée.
36,50	Blanc jaunâtre.	Violet bleuâtre ou bleu violacé, plus sombre; presque indigo violacé.
37,00	Blanc jaunâtre.	Bleu foncé encore un peu violacé, mais moins mêlé de violet.
38,00	Blanc jaunâtre.	Indigo moins violacé et plus sombre.
38,37	Jaune verdâtre.	Indigo très-peu violacé et bon de teinte.
38,50	Jaune verdâtre.	Indigo très-sombre, mais très-bon de teinte, non violacé.
39,83	Jaune pâle.	Indigo très-bon, non violacé.
40,17	Jaune pâle.	Indigo très-bon.
40,50	Jaune pâle.	Bleu foncé plus abondant et plus clair de teinte.
45,50	Jaune verdâtre.	Bleu de ciel foncé.
49,50	Jaune verdâtre.	Bleu de ciel plus pâle.
53,50	Jaune verdâtre.	Lilas très-pâle, probablement mêlé d'un peu de rouge. Couleur lie de vin très-pâle.
74,00	Jaune verdâtre.	Blanc à peine bleuâtre.
90,00	Vert jaunâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait quatre séries du verre rouge, chacune de dix observations, qui s'accordaient très-bien entre elles; et leur moyenne a donné, pour la déviation de ce rouge, $\alpha = 38°,39$; de là, avec les données précédentes, on tire le pouvoir de rotation actuel de l'acide pour 100^{mm} ou $[\alpha] = 5,35624$. Ici, les plans de polarisation des rayons simples sont dispersés dans des rapports tels qu'il n'y a pas de minimum d'intensité appréciable dans cette longueur. On doit remarquer, en outre, que les teintes violettes de E se montrent avant l'indigo, et l'indigo avant le bleu; ce qui est inverse de la loi de rotation générale des autres substances, où les teintes formées par les rayons les plus réfrangibles correspondent aux plus grandes déviations. Cette inversion est-elle propre au mode d'action de l'acide, dans le rapport actuel où il se trouve avec l'eau, ou résulte-t-elle d'une action absorbante particulière qui accompagnerait les déviations, analogiquement à ce qui s'observe dans les cristaux dichroïtes? C'est ce que des expériences ultérieures, dirigées vers ce but, pourront décider.

2e Série. — *La même dissolution dans le tube de* 518^{mm},5. *Elle y est sensiblement incolore. La température de l'observation* + 14°.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert jaunâtre très-bon.
15,00	Blanc sensiblement.	Blanc sale, intermédiaire entre le vert jaunâtre précédent et le violet bleuâtre suivant.
20,00	Blanc sensiblement.	Violet bleuâtre pâle.
20,30	Jaune verdâtre pâle.	Bleu, très-peu violacé.
21,67	Blanc un peu jaunâtre.	Bleu à peine violacé; paraît être le minimum d'intensité.
23,00	Blanc un peu jaunâtre.	Bleu foncé ou indigo non violacé.
24,00	Blanc à peine jaunâtre.	Lilas pâle. Couleur lie de vin pâle.
27,00	Blanc à peine jaunâtre.	Lie de vin très-pâle.
29,00	Blanc sensiblement verdâtre.	Lie de vin plus pâle. C'est un lilas très-pâle où le rouge semble intervenir pour compléter presque le blanc.
90,00	Vert jaunâtre très-bon.	Blanc sensiblement.

De 29 à 90°, E ne fait que pâlir, et O se rapprocher du vert jaunâtre. Ici, il y a un minimum d'intensité assez distinct que l'on peut placer à 21°,67. Les teintes bleues de E se montrent encore après les teintes violettes, comme dans le grand tube, ce que l'on ne peut attribuer à la simple extinction de certains rayons, puisque la dissolution, vue directement, paraît sensiblement incolore à travers cette épaisseur. Il a été fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes, et leur moyenne a donné, pour la rotation de ce rouge, $\alpha = 20°,3055$, dont le rapport à l'azimut du minimum d'intensité est $\frac{28,111}{30}$. Avec ces éléments, on trouve le pouvoir de rotation moléculaire pour 100^{mm} ou $[\alpha] = 5°,48037$, valeur très-peu différente de celle qu'on dé-

duit de la première série. En calculant avec la somme des tubes $l = 1521,5$ et la somme des déviations $\alpha = 58°,6955$, on trouve $[\alpha] = 5,39855$. Nous ferons usage de cette moyenne. Son peu d'écart de chacune des valeurs partielles confirme la loi de proportionnalité de rotation, et pour produire une différence aussi faible, il suffirait qu'à travers l'épaisseur du grand tube, il s'absorbât quelques-uns des rayons les plus déviés parmi ceux que le verre rouge transmet; ce qui n'a rien que de très-possible et même de vraisemblable, comme on le verra plus loin, quand nous analyserons les rapports des déviations que les différents rayons subissent.

Expérience N° 3.

Dissolution E. Proportion pondérable d'acide établie dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,4768$; proportion d'eau $e = 0,5232$; densité apparente observée 1,25445; température 13°,5.

Comme cette solution devait servir d'élément à une suite d'autres plus étendues, on l'a pesée spécifiquement deux fois sans y trouver de différences sensibles. On l'a observée aussi à trois reprises différentes dans des tubes dont les longueurs étaient 521^{mm}, $520^{mm},5$, $519^{mm},5$. On a observé, dans ces trois cas, les teintes de E, les azimuts du minimum d'intensité, et la déviation à travers le verre rouge, qui s'est trouvée ainsi déterminée par six séries, chacune de dix observations. On a pris la moyenne de tous ces résultats qui différaient extrêmement peu les uns des autres. Je rapporterai seulement une des séries de teintes qui a été faite avec un soin spécial par un très-beau jour, le soleil éclairant des nuages blancs. La

longueur du tube était 519^{mm},5. La température de la solution + 13°,5.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
18,50	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre plus sombre, mais bon de teinte.
22,50	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul. Le vert bleuâtre est évanoui. Le violet n'est pas encore visible.
23,00	Blanc sensiblement.	Violet bleuâtre très-sombre, succédant au vert.
26,50	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre couleur de lilas rougeâtre.
32,00	Blanc sensiblement.	Couleur de lie de vin pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il est bien certain qu'ici le vert bleuâtre de E finit avant que le violet rougeâtre soit apparent. Ceci est précisément l'inverse de l'ordre de succession présenté par l'expérience précédente. On a noté exprès cette circonstance avec un soin particulier. La moyenne des trois séries a été, pour l'azimut du minimum d'intensité, 22°,73; pour la déviation à travers le verre rouge, 20°,8597 : ce qui donne le rapport de celui-ci à l'autre $\frac{27,532}{30}$. La température moyenne des observations 13°,5, d'où la densité actuelle de la solution $\delta = 1,25376$. Avec ces éléments, on trouve le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 6,6743$.

Expérience N° 4.

Dissolution F. Proportion pondérable d'acide établie dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,4481$; proportion d'eau $e = 0,5519$; densité apparente 1,2375; température + 13°,5.

Voulant employer cette solution pour déterminer spécialement la série des teintes de E à ce degré de dosage, je l'ai observée d'abord dans un tube de 1003mm, puis dans un autre de 518. Je rapporterai successivement les résultats.

1re Série. — *Tube de 1003mm. Température de l'observation + 12°,2; d'où densité actuelle* $\delta = 1,23699$.

A.	O.	E.
00,00	Blanc très-légèrement rougeâtre.	Vert jaunâtre pâle.
34,00	Blanc sensiblement.	Vert, bon de teinte.
38,50	Blanc jaunâtre.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
39,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
39,50	Blanc légèrement jaunâtre.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
40,50	Blanc légèrement jaunâtre.	Bleu commençant à se violacer.
42,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Violet bleuâtre ou bleu violacé. Minimum d'intensité. La teinte violette est certaine.
42,33	Blanc légèrement jaunâtre.	Violet plus abondant.
43,83	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre; distinctement rougeâtre; couleur lie de vin.
45,17	Blanc légèrement verdâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé.
46,50	Blanc légèrement verdâtre.	Rouge rose.
48,00	Blanc plus verdâtre.	Rouge rose plus pâle.
53,50	Blanc plus verdâtre.	Rouge rose très-pâle, tournant au jaunâtre.
62,00	Blanc plus verdâtre.	Blanc rougeâtre ou rosâtre.
90,00	Vert jaunâtre pâle.	Blanc à peine rougeâtre.

Il a été fait trois séries du verre rouge, composées chacune de dix observations bien concordantes. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 38°,528$. On voit qu'à ce degré de dosage il y a un minimum d'intensité bien sensible dans l'épaisseur de 1003mm; ce qui n'avait pas lieu avec le dosage plus fort de la dissolution D, dans l'expérience N° 2. Ce minimum a lieu dans l'azimut 42°. Ceci, comparé à la déviation à travers le verre rouge, donne pour leur rapport, $\frac{27,5202}{30}$. Avec ces éléments, le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide, dans la solution, se trouve être $[\alpha] = 6,93006$.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Tube de* 518mm. *Température de l'observation* + 13°2 ; *d'où densité actuelle* $\delta = 1,23686$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre abondant.
19,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre plutôt que bleu verdâtre.
22,20	Blanc sensiblement.	Bleu très-sombre, à peine violacé; minimum.
23,00	Blanc sensiblement.	Violet bleuâtre très-sombre.
24,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Violet rougeâtre sombre.
25,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé plus abondant.
26,50	Blanc légèrement jaunâtre.	Lie de vin foncé.
28,33	Blanc moins jaunâtre.	Lie de vin pâle.
34,67	Blanc sensiblement.	Lie de vin plus pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement, soupçonné de rougeâtre par la continuité.

Il a été fait trois séries du verre rouge, pour lesquelles le tube a été ramené à 517mm, afin de suppléer à une petite déperdition qui s'y est opérée. Ces trois séries, composées chacune de dix observations, et bien d'accord entre elles, ont donné,

pour la déviation moyenne de ce rouge, $[\alpha]=20°,3944$; ce qui, étant comparé à l'azimut du minimum d'intensité 22°,2, donne pour rapport $\frac{27,5600}{30}$, résultat presque identique à celui de la première série, faite dans le tube de 1003mm. Avec ces éléments, le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution, et pour 100mm, se trouve être $[\alpha]=7,11743$.

Les valeurs de cet élément, déduites des deux séries, étant presque les mêmes, on a réuni les rotations des deux tubes en un seul, par la loi de proportionnalité, ce qui a donné la longueur $l=1520$, la déviation totale à travers le verre rouge $[\alpha]=58°,9227$, et l'azimut du minimum d'intensité 64°,2; d'où le rapport du premier au second $\frac{27,534}{30}$. Avec ces éléments, le pouvoir moléculaire de rotation de l'acide, dans la solution, et pour 100mm, se trouve être $[\alpha]=6,99389$.

Expérience N° 5.

Dissolution E, déduite de E étendue d'eau en raison connue par la balance. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids $\varepsilon=0,39569$; proportion d'eau $e=0,60431$; densité apparente 1,2054; température + 13°; longueur du tube d'observation $l=518$; température de l'observation + 13°; densité vraie actuelle $\delta=1,2048$. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
20,16	Blanc sensiblement.	Vert très-sombre bleuâtre, non violacé.
21,00	Blanc sensiblement.	Violet très-sombre presque nul. Minimum.
22,00	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre ou rouge pourpre très-sombre.
23,00	Blanc sensiblement.	Rouge pourpre sombre.
26,50	Blanc sensiblement.	Rouge rose blanchâtre, pâle.
29,00	Blanc sensiblement.	Lie de vin pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $[\alpha] = 18°,6917$, dont le rapport à l'azimut de passage 21° est $\frac{26,7024}{30}$. De là on tire le pouvoir rotatoire dans la solution, pour 100^{mm}, $[\alpha] = 7,5692$.

Expérience N° 6.

Dissolution G, reste de la dissolution A de la page 144 étendue d'eau en raison connue à la balance. Proportion pondérable de l'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,3519$; proportion de l'eau $e = 0,6481$; densité apparente 1,17631; température $+ 11°$; longueur du tube d'observation 517; température de l'observation $+ 11°,5$; d'où la densité actuelle $\delta = 1,17591$.

Cette expérience avait été faite pour constater l'identité de l'acide des anciennes séries avec celui qui était employé aux nouvelles dissolutions, identité qui s'est trouvée ainsi très-bien confirmée. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-pâle.
16,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
19,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre finissant, mais encore sensible.
19,33	Blanc sensiblement.	Presque nul.
19,67	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre naissant, mais déjà sensible.
20,00	Blanc un peu jaunâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé très-visible.
21,67	Blanc un peu jaunâtre.	Rouge rose.
23,00	Blanc un peu jaunâtre.	Rouge rose plus pâle tirant au jaunâtre.
24,50	Blanc un peu jaunâtre.	Rouge jaunâtre ou jaune rougeâtre.
26,33	Blanc un peu verdâtre.	Rouge jaunâtre lie de vin très-pâle.
28,67	Blanc un peu verdâtre.	Jaune pâle rougeâtre.
33,50	Blanc un peu verdâtre.	Jaune pâle à peine rougeâtre, couleur de bois de sapin.
90,00	Vert bleuâtre très-pâle.	Blanc à peine rougeâtre.

Trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes, ont donné pour la déviation moyenne de ce rouge $[\alpha] = 17°,439$, dont le rapport avec l'azimut de passage $19°,333$ est $\frac{27,06}{30}$. De là on tire le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution, pour 100^{mm}, $[\alpha] = 8,14865$.

Expérience N° 7.

Dissolution H: c'était aussi un résidu des premières séries que l'on a mêlé avec un volume connu de la dissolution F; densité apparente 1,17442; température + 12°; densité vraie actuelle 1,1740; proportion pondérable d'acide conclue par la table des densités $\varepsilon = 0,3462$; proportion d'eau $e = 0,6538$; longueur du tube d'observation $l = 520$; température de l'observation 12°; d'où la densité actuelle $\delta = 1,17396$.

Cette expérience avait pour but, comme le n° 6, de constater l'identité de l'acide dans les anciennes séries et dans les nouvelles. Voici les résultats :

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert.
15,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
19,00	Blanc sensiblement.	Vert finissant.
19,50	Blanc sensiblement.	Presque nul. Minimum.
19,83	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre naissant.
20,67	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre très-distinct.
21,00	Blanc sensiblement.	Rouge rose.
23,00	Blanc sensiblement.	Rouge rose moins vif.
27,83	Blanc sensiblement.	Lie de vin très-pâle ou rouge jaunâtre.
30,00	Blanc sensiblement.	Jaune à peine rougeâtre, couleur de bois de sapin.
33,00	Blanc sensiblement.	Jaune plus pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordante, sont donné pour la déviation moyenne de ce rouge $\alpha = 17{,}^\circ 467$, dont le rapport avec l'azimut de passage 19°,500 est $\frac{26{,}8733}{30}$. De là on tire le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution $[\alpha] = 8{,}26483$.

Expérience N° 8.

Dissolution F, déduite de F étendue d'eau à la balance en raison connue. Proportion pondérable de l'acide $\varepsilon = 0{,}33498$; proportion d'eau $e = 0{,}66502$; densité apparente 1,17093; température + 11°.

Cette dissolution a été successivement observée dans deux tubes, l'un de 1003mm, l'autre de 517. Voici les résultats :

Première série. — *Tube de 1003mm. Température de l'observation + 9°,8; d'où la densité actuelle $\delta = 1{,}17069$.*

A.	O.	E.
00,00	Blanc légèrement rougeâtre.	Vert jaunâtre peu coloré.
32,50	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-décidé, encore abondant.
32,80	Blanc sensiblement.	Vert très-bon.
35,50	Blanc sensiblement.	Vert très-bon.
36,50	Blanc sensiblement.	Blanc sale, passage du vert finissant au violet rougeâtre naissant.
37,00	Blanc un peu verdâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé déjà sensible.
38,00	Blanc un peu verdâtre.	Rouge rose violacé.
38,83	Blanc un peu verdâtre. Coloration à peine sensible.	Rouge rose vif.
41,33	Blanc à peine verdâtre.	Rouge rose un peu jaunâtre.
43,50	Blanc à peine verdâtre.	Rouge rose plus jaunâtre et plus sale.
47,00	Blanc presque incolore.	Rouge rose encore plus jaunâtre et plus sale.
53,00	Blanc presque incolore.	Jaune pâle rougeâtre.
55,83	Blanc presque incolore.	Jaune très-pâle ou blanc jaunâtre.
90,00	Vert jaunâtre peu coloré.	Blanc à peine rougeâtre.

Il a été fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes. Leur moyenne donne la déviation de ce rouge $\alpha = 33°,0202$, dont le rapport avec l'azimut de passage 36°500 est $\frac{27,140}{30}$. De là on tire le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution, pour 100^{mm} $[\alpha] = 8,39485$.

Deuxième série. — *Tube de* 517^{mm}. *Température de l'observation* $+11°$; *d'où la densité actuelle* $\delta = 1,17058$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
17,30	Blanc un peu jaunâtre.	Vert sombre.
18,67	Blanc sensiblement.	Vert extrêmement sombre, mais encore sensible.
19,00	Blanc un peu jaunâtre.	Blanc sale ou violacé très-sombre, presque nul. Minimum.
20,00	Blanc un peu jaunâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé.
23,50	Blanc sensiblement.	Rose très-pâle ou lie de vin très-pâle.
27,00	Blanc un peu verdâtre.	Jaune sale très-pâle.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes; leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 17°,0958$, dont le rapport avec l'azimut de passage 19° est $\frac{26,9935}{30}$. De là on tire le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm} $[\alpha] = 8,41346$.

L'accord complet de ces résultats avec ceux de la série faite dans le tube de 1003, confirme la loi de proportionnalité, et permet de les réunir, en ajoutant les tubes et les

rotations. On a ainsi la somme des longueurs des tubes $l = 1520$; la somme des déviations à travers le verre rouge $\alpha = 50^\circ,1160$; enfin la somme des azimuts de passage $55^\circ,583$. Le rapport de α à ce nombre est $\frac{27,0891}{30}$, et le pouvoir moléculaire de rotation moyenne de l'acide dans la solution pour 100^{mm} $[\alpha] = 8,40790$.

Expérience N° 9.

Dissolution E_2, déduite de E étendue d'eau en raison connue à la balance. Proportion pondérable de l'acide dans la dissolution $\varepsilon = 0,29855$; proportion de l'eau $e = 0,70145$; densité apparente 1,14969; température 13°; longueur du tube d'observation 519,5; température de l'observation 11°,2; d'où la densité actuelle $\delta = 1,14932$. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
14,00	Blanc sensiblement.	Vert très-vif.
17,00	Blanc sensiblement.	Vert encore distinct.
17,633	Blanc sensiblement.	Blanc pâle, presque nul. Minimum.
18,67	Blanc sensiblement.	Rouge rose.
20,00	Blanc sensiblement.	Rouge rose, plus pâle.
21,67	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre ou jaune rougeâtre.
24,83	Blanc sensiblement.	Jaune sale, encore un peu rougeât.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait quatre séries du verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 15^\circ,3604$, dont le rapport avec l'azimut de passage $17^\circ,633$ est $\frac{26,133}{30}$. De là on tire le pouvoir de rotation moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 8,61719$.

Expérience N° 10.

Dissolution E_3, déduite de E étendue d'eau en raison connue à la balance. Proportion pondérable d'eau dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,19470$; proportion d'eau $e = 0,80530$; densité apparente 1,09407; température 13°; température de l'observation 13°; densité vraie actuelle $\delta = 1,09353$; longueur du tube d'observation 521mm. Voici les résultats :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
12,00	Blanc sensiblement.	Vert très-bon, un peu bleuâtre, encore bien sensible.
12,766	Blanc sensiblement.	Nul.
13,50	Blanc sensiblement.	Rouge très-sombre, déjà sensible.
14,00	Blanc sensiblement.	Rouge très-sombre et jaunâtre.
16,00	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre.
20,00	Blanc sensiblement.	Jaune très-pâle, sale, un peu verdâtre.
90,00	Vert bleuâtre pâle.	Blanc sensiblement.

Il a été fait cinq séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes. La lumière était très-belle. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 11°,127$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité 12°,766 est $\frac{26,148}{30}$. De là on déduit le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour l'épaisseur de 100mm, $[\alpha] = 10,03076$.

Expérience N° 11.

Cette expérience a été faite pour appuyer et confirmer la précédente, l'ensemble des résultats ayant fait voir qu'il y aurait une utilité particulière à les établir, pour ce degré de

dosage, d'une manière incontestable. En conséquence on a formé directement une nouvelle solution I avec de l'acide cristallisé, de manière à reproduire exactement ou à très-peu près les proportions de l'expérience précédente.

En effet, on a eu ainsi pour cette nouvelle solution les résultats suivants :

Solution I. Proportion pondérable de l'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,195672$; proportion d'eau $e = 0,804328$; densité apparente 1,0950; température 13°; température de l'observation 13°; densité vraie actuelle $\delta = 1,09446$; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$.

La dissolution, vue dans le tube, paraît sensiblement incolore. Voici les résultats observés par un très-beau ciel :

A.	O.	E.
0,00	Blanc à peine rougeâtre.	Blanc légèrement verdâtre.
20,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
23,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
24,16	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre plus sombre.
24,90	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul ou blanc sale très-faible.
26,01	Blanc sensiblement.	Violet.
27,50	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre ou rouge violacé.
28,25	Blanc sensiblement.	Rouge rose, moins violacé.
28,50	Blanc sensiblement.	Rouge moins rose, tirant au jaunâtre.
29,50	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre.
30,50	Blanc sensiblement.	Rouge plus jaunâtre.
33,00	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre.
34,50	Blanc sensiblement.	Jaune moins rougeâtre.
41,00	Blanc sensiblement.	Jaune très-pâle, un peu verdâtre.
90,00	Blanc verdâtre.	Blanc à peine rougeâtre.

Il a été fait cinq séries du verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné pour la déviation de ce

rouge $\alpha = 21^\circ,685$, dont le rapport à l'azimut de E nul $24^\circ,9$ est $\frac{26,1265}{30}$. De là on déduit le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour l'épaisseur de 100^{mm}, $[\alpha] = 10,09552$; résultat qui coïncide presque exactement avec celui de l'expérience précédente, faite à la même température, avec un degré de dosage presque pareil.

Expérience N° 12.

Dissolution F_2 déduite de F_1 étendue d'eau en raison connue à la balance. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la dissolution $\varepsilon = 0,15381$; proportion d'eau $e = 0,84619$; densité apparente 1,07314; température 13°; température de l'observation 13°; densité vraie actuelle 1,07261; longueur du tube d'observation 1003^{mm}.

La solution, vue directement dans le tube, paraît incolore. Voici les résultats observés par un très-beau ciel :

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Blanc verdâtre.
14,00	Blanc sensiblement.	Vert très-bon.
19,33	Blanc sensiblement.	Vert indigo.
20,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
21,00	Blanc sensiblement.	Bleu foncé un peu violacé, si sombre qu'il est presque nul. Minimum.
22,33	Blanc sensiblement.	Rouge bleuâtre ou violet rougeâtre rose.
23,25	Blanc sensiblement.	Rouge rose.
23,50	Blanc sensiblement.	Rose moins bleuâtre.
24,67	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre.
26,50	Blanc sensiblement.	Jaune un peu rougeâtre, sale.
37,67	Blanc sensiblement.	Jaune pâle un peu verdâtre.
90,00	Blanc sensiblement.	Blanc sensiblement.

Il a été fait six séries du verre rouge, chacune de dix observations. On verra plus loin que ce redoublement de soin était exigé par la nécessité d'établir parfaitement les résultats relatifs à ce degré de dosage. La moyenne des six séries a donné, pour la déviation du rouge transmis par le verre, $\alpha = 18°,2558$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité 21°, est $\frac{25,7812}{30}$. De là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution $[\alpha] = 11,0328$.

Expérience N° 13.

Dissolution E_4 déduite de E par addition d'eau connue à la balance. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,10119$; proportion d'eau $e = 0,89881$; densité apparente 1,04665; température 14°; longueur du tube d'observation 1003mm; température de l'observation + 14°; d'où la densité actuelle $\delta = 1,04601$. Voici les résultats :

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
11,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-bon.
12,25	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre très-bon.
13,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre sombre, encore visible.
14,00	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul. Pas d'image appréciable.
15,16	Blanc sensiblement.	Rouge violacé appréciable, tirant au rouge jaunâtre.
16,00	Blanc sensiblement.	Rouge plus jaunâtre.
19,00	Blanc sensiblement.	Jaune pâle légèrement rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 12°,225$, dont le rapport avec l'azi-

mut du minimum 14 est $\frac{26,1964}{30}$. De là on déduit le pouvoir rotatoire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 11,5157$.

Expérience N° 14.

Dissolution M formée par le mélange de la précédente E_4 avec la suivante E_5, toutes deux déduites de E étendue d'eau en proportion connue à la balance. Le mélange M a été aussi dosé en poids, ce qui a permis de calculer sa composition, laquelle s'est trouvée être comme il suit : proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0,075555$; proportion d'eau $e = 0,924445$; densité apparente observée 1,03441 ; température 12°.

Ces résultats confirment bien ce qui a été dit plus haut, que la densité apparente de ces solutions varie très-peu avec la température. Car la proportion d'acide, calculée par notre table de concordance d'après la valeur actuelle de la densité apparente, serait 0,07582, différant ainsi à peine de l'évaluation directe. La solution a été observée dans le tube de 1003^{mm}, à cette même température de 12°, ce qui donne la densité $\delta = 1,03401$. Voici les résultats :

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
10,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre bon de teinte.
10,50	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible.
11,40	Blanc sensiblement.	Nul ou insensible.
12,50	Blanc sensiblement.	Rouge un peu violacé, visible quoique très-sombre.
13,50	Blanc sensiblement.	Rouge jaunâtre.
15,33	Blanc sensiblement.	Jaune pâle encore un peu rougeâtre.
16,50	Blanc sensiblement.	Jaune couleur de bois de sapin.
21,50	Blanc sensiblement.	Jaune pâle un peu verdâtre. Le ton verdâtre est certain.
28,50	Blanc sensiblement.	Jaune pâle encore verdâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait plusieurs séries du verre rouge, par un soleil intermittent qui faisait varier considérablement l'intensité de la lumière et par conséquent les limites des observations partielles. Enfin, le ciel s'étant éclairci, on a pu faire une série de vingt observations parfaitement concordantes, qui s'est accordée à $\frac{6}{100}$ de degré avec la moyenne de toutes les autres. Le milieu entre ces deux moyennes a donné les déviations à travers le verre rouge $\alpha = 9^\circ{,}4871$, dont le rapport à l'azimut moyen de E nul supposé $11^\circ{,}4$ est $\frac{24{,}966}{30}$. La loi de continuité indique que ce résultat est un peu trop faible; mais il faut remarquer qu'ici E devient insensible depuis $10^\circ{,}30$ jusqu'à $12^\circ{,}30$, c'est-à-dire dans l'étendue entière de deux degrés, ce qui en rend la fixation assez difficile. Or, si l'on ôtait seulement $0^\circ{,}4$ à l'azimut fixé, ce qui le réduirait à 11°, au lieu de $11^\circ{,}4$, le rapport de α à ce nombre deviendrait $\frac{25{,}8749}{30}$, et rentrerait ainsi dans la continuité des autres résultats. Les déviations α elles-mêmes sont bien plus certaines comme appartenant toujours à une même espèce fixe de lumière qui ne peut varier qu'en intensité, de sorte que l'on peut mieux en fixer le point précis en multipliant les observations alternatives de ses limites d'apparition et de réapparition. Avec les éléments précédents, on trouve le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 12{,}1072$.

Expérience N° 15.

Dissolution E_5 déduite de E par addition d'eau connue à la balance. Proportion pondérable de l'acide dans la solution $\varepsilon = 0{,}04947$; proportion d'eau $e = 0{,}95053$; densité apparente 1,02303; température + 14°; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation + 14°; d'où la densité vraie actuelle $\delta = 1{,}02241$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre, bon de teinte.
6,30	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible, mais presque nul.
7,139	Blanc sensiblement.	Nul ou insensible.
9,50	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre ou rouge jaunâtre très-sombre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait deux séries du verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 6°{,}2775$, dont le résultat avec l'azimut du minimum de E, 7°,139 est $\frac{26{,}3805}{30}$. De là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 12{,}3741$.

Les éléments et les résultats des quinze expériences précédentes sont rassemblés dans le tableau suivant analogue à celui de la page 175

Désignation de la dissolution et de l'expérience.	Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids ε.	Proportion pondérable d'eau e.	Rapport du poids de l'eau à celui de l'acide $\frac{e}{\varepsilon}$.	Densité apparente observée.	Température de la pesée.	Température de l'observation.	Densité vraie actuelle de la solution δ.	Longueur du tube d'observation en millimètres l.	Azimut du minimum d'intensité a.	Déviation du rayon transmis par le verre rouge α.	Numérateur du rapport de α à a en trentièmes $30.\frac{a}{\alpha}$.	Pouvoir moléculaire de l'acide dans la solution pour 10 millim. [α].
N° 1. C.	0,59601	0,40399	0,677824	1,32927	+14°,0	+13°,5	1,32854	516,00	+20°,00	+18,8084	28,213	4°,6034
N° 2. D.	0,54969	0,45031	0,81920	1,30077	13,5	14,0	1,29998	1521,5		58,6955	28,111	5,3986
N° 3. E.	0,47678	0,52322	1,09742	1,25445	13,5	13,5	1,25375	520,37	22,73	20,8597	27,532	6,6743
N° 4. F.	0,44810	0,55190	1,23161	1,23750	13,5	12,7	1,23693	1520,00	64,20	58,9227	27,534	6,9945
N° 5. E1, déd. de E.	0,39569	0,60431	1,52726	1,20540	13,0	13,0	1,20480	518,00	21,00	18,6917	26,702	7,5692
N° 6. G.	0,35192	0,64808	1,84158	1,17631	11,0	11,5	1,17591	517,00	19,33	17,439	27,06	8,1463
N° 7. H.	0,3462	0,6538	1,8885	1,17442	12,0	12,0	1,17396	520,00	19,50	17,467	26,87	8,2648
N° 8. F1, déd. de F.	0,33498	0,66502	1,98522	1,17093	11,0	10,4	1,17064	1520,00	55,50	50,116	27,09	8,4079
N° 9. E2, déd. de E.	0,29855	0,70145	2,34423	1,14969	13,0	11,2	1,14932	519,5	17,63	15,360	26,13	8,6187
N° 11. I.	0,19567	0,80433	4,11065	1,0950	13,0	13,0	1,09446	1003,00	24,9	21,685	26,13	10,0952
N° 10. E3, déd. de E.	0,19470	0,80530	4,13593	1,09407	13,0	13,0	1,09353	523,00	12,77	11,127	26,15	10,0308
N° 12. F2, déd. de F.	0,15381	0,84619	5,50153	1,0731	13,0	13,0	1,07261	1003,00	21,00	18,2558	25,78	11,0328
N° 13. E4 déd. de E.	0,10119	0,89881	8,88279	1,04665	14,0	14,0	1,04601	1003,00	14,00	12,225	26,19	11,5157
N° 14. M déd. de E4+E5.	0,07555	0,92445	12,2354	1,03441	12,0	12,0	1,03401	1003,00	11,4	9,4871	24,86	12,1072
N° 15. E5, déd. de E.	0,04947	0,95053	19,2141	1,02303	14,0	14,0	1,02241	1003,00	7,14	6,2775	26,38	12,3741

§ IV.

DISCUSSION DES EXPÉRIENCES PRÉCÉDENTES.

Relation du pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide avec la proportion pondérable d'eau dans laquelle il est dissous.

Le tableau qui termine le paragraphe précédent confirme, par le seul aspect des nombres contenus dans sa dernière colonne, toutes les notions générales que la première série d'expériences nous avait données sur l'accroissement progressif du pouvoir rotatoire, à mesure que la proportion d'eau augmente, et sur la marche asymptotique de cette progression vers une limite constante, répondant mathématiquement au cas d'une dilution infinie. Mais la différence notable de température qui a existé entre le commencement

et la fin de cette première série altérait la comparabilité des expériences qui la composent; d'autant plus que l'ignorance où l'on était alors sur l'influence de cet élément faisait qu'on ne l'observait pas, comme il l'aurait fallu, à l'époque même où les rotations étaient mesurées, mais seulement à l'instant des pesées spécifiques qui en était toujours très-peu distant. Et en effet, s'il fût survenu dans l'intervalle quelque petite variation accidentelle de la température atmosphérique, son influence sur le volume des solutions n'aurait produit qu'un changement inappréciable dans les rotations qu'elles opéraient. Mais l'influence exercée sur la faculté rotatoire même de l'acide est d'un tout autre ordre; et de faibles changements de température s'y font tellement apercevoir, que la seule présence de l'observateur dans la chambre noire, pour des observations de rotation longtemps prolongées, par exemple lorsqu'il multiplie les séries du verre rouge, donne presque toujours aux dernières déviations observées une tendance sensible à surpasser quelque peu les premières. La seconde suite d'expériences que nous allons discuter présente, sous ce rapport, des circonstances plus favorables, par le peu de changement que la température ambiante a éprouvé pendant qu'elle s'exécutait, et par les soins que l'on a pris pour n'en pas accroître l'effet sur les appareils.

Il en résulte d'abord, comme précédemment, qu'il y a combinaison chimique entre l'eau et l'acide, puisque les propriétés moléculaires du système composé de ces deux corps changent avec les proportions des composants. Puis, comme précédemment encore, cette combinaison n'est point en proportion définie. Car si l'on construit les valeurs de $[\alpha]$, comme des ordonnées, en prenant pour abscisses les mul-

tiples d'eau exprimés dans notre quatrième colonne, on trouve, pour lieu géométrique, une ligne courbe, et non pas une ligne droite parallèle à l'axe des abscisses, que devrait donner un produit défini dans ses proportions, lorsque le dissolvant est, comme ici, sans pouvoir. Au lieu de chercher ici empiriquement quelle peut être la nature de cette courbe, nous nous mettrons en mesure de la déduire, en faisant connaître une relation très-simple qui existe entre le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ et la proportion pondérable d'eau contenue dans la solution, proportion qui est désignée par la lettre e en tête de notre seconde colonne. Cette relation est très-simple en effet; car, à température égale, le lieu géométrique des deux éléments $[\alpha]$, e, est une ligne droite; c'est-à-dire qu'on a toujours, pour un même rayon de réfrangibilité fixe

$$[\alpha] = A + B e,$$

A et B étant deux constantes. Si la nature du rayon vient à changer, la température restant la même, A et B prennent d'autres valeurs qui restent pareillement constantes pour le nouveau rayon, tant que la température ne varie pas; en sorte que la relation de e à $[\alpha]$, pour ce rayon-là, reste rectiligne. Seulement elle est exprimée par une droite différente. Si, au contraire, c'est la température qui change, la nature du rayon restant la même, les coefficients A et B, propres à ce rayon, varient encore suivant d'autres lois. Ainsi, généralement ce sont des fonctions dépendantes de la température des solutions, et de la nature du rayon transmis.

Pour mettre cette loi en évidence, je ne chercherai pas à combiner les observations de quelque manière qui lui soit particulièrement favorable; je prendrai pour donnée la pre-

mière valeur de $[\alpha]$ contenue dans notre tableau, et la moyenne des deux dernières; la petitesse des doses d'acide dans celles-ci justifiant assez la convenance de cette compensation. Les conditions déterminantes de la ligne droite propre à notre rayon rouge, pour la température moyenne des expériences extrêmes, seront donc

$$[\alpha] = 4{,}60340 \qquad e = 0{,}40399$$
$$[\alpha] = 12{,}24065 \qquad e = 0{,}93749,$$

de là on tire

$$A = -1{,}17987 \qquad B = +14{,}3154.$$

Alors toutes les autres valeurs de $[\alpha]$ correspondantes aux valeurs de e deviennent déterminables par la formule

$$[\alpha] = A + B e.$$

Voici les résultats de ce calcul comparé aux observations dans toutes nos expériences, en prenant pour données les proportions d'eau e relatives à chacune d'elles.

NUMÉROS des expériences.	PROPORTION pondérable d'eau, dans l'unité de poids de la solution observée : e.	POUVOIR rotatoire moléculaire de l'acide calculé $[\alpha]$.	LE MÊME observé.	EXCÈS du calcul.
1	0,40399	4,60340	4,6034	0,00000
2	0,45031	5,26649	5,3986	—0,13221
3	0,52322	6,31022	6,6743	—0,36408
4	0,55190	6,72078	6,9945	—0,27372
5	0,60431	7,47105	7,5692	—0,09815
6	0,64808	8,09764	8,1463	—0,04866
7	0,65380	8,17952	8,2648	—0,08528
8	0,66502	8,34014	8,4079	—0,06776
9	0,70145	8,86165	8,6187	+0,04295
10	0,80433	10,33441	10,0952	+0,23921
11	0,80530	10,34830	10,0308	+0,31750
12	0,84619	10,93375	11,0328	—0,09905
13	0,89881	11,68693	11,5157	+0,17129
14	0,92445	12,05398	12,1072	—0,05322
15	0,95053	12,42732	12,3741	+0,05322

La plupart des écarts compris dans la dernière colonne sont si petits qu'on pourrait à peine répondre de leur signe dans les observations. Pour les six qui sont un peu plus sensibles, on remarquera qu'ils se compensent entre eux presque rigoureusement. Car la somme des trois négatifs est — 0,77001, et celle des trois positifs est + 0,82800; de sorte que l'écart moyen résultant de leur seul ensemble est + 0,00967, conséquemment insensible. Je suis persuadé que ces petites erreurs accidentelles et sans loi sont dues en partie à de légères inégalités de température inaperçues, qui se sont introduites dans les solutions pendant que les rotations s'observaient. Mais elles peuvent encore en partie résulter de variations trop fortes survenues brusquement dans l'intensité, peut-être aussi dans la composition de la lumière atmosphérique, pendant les séries du verre rouge, lorsque celles-ci n'auront pas été multipliées suffisamment pour les compenser. Car, pour dire la vérité, lorsque je faisais ces expériences, j'étais loin d'espérer qu'elles pussent se plier aussi exactement à des relations numériques, et je ne cherchais pas à leur donner un degré de précision qui m'aurait semblé alors idéal. Heureusement l'accord de leurs résultats me paraît bien suffire pour établir la relation simple qui les lie entre elles, et il n'y aurait pas d'intérêt actuel à y pousser la précision beaucoup plus loin.

En admettant comme réelle la relation linéaire trouvée ici, on en peut déduire les valeurs extrêmes du pouvoir rotatoire correspondantes aux deux cas de e nul, auquel il n'y aurait pas d'eau ajoutée à l'acide, et de $e = 1$, auquel l'acide se trouverait en infiniment petite proportion dans l'eau. Pour le premier, la valeur de $[\alpha]$ se réduit à A, conséquemment à — 1,17987;

ce qui veut dire que, si l'on pouvait observer l'acide seul désagrégé de sa cristallisation, à la température moyenne 12°,68, où la série des expériences est faite, son pouvoir rotatoire devrait se trouver négatif; et ainsi la rotation du rayon rouge s'opérerait vers la gauche de l'observateur, au lieu de s'opérer vers la droite, comme dans les solutions réellement observées. Et même, d'après les valeurs numériques de A et B, l'inversion devrait commencer à cette température quand $e = \frac{1,17987}{14,3154} = 0,824198$, conséquemment lorsque la solution contiendrait un peu moins de $\frac{92}{100}$ d'acide cristallisé. Une telle inversion n'offre rien en soi qui doive paraître naturellement impossible. Mais la réalisation expérimentale en serait impraticable, parce que, à la température supposée par les expériences, la solution précipiterait bien avant ce degré de concentration. L'autre limite correspondante à $e = 1$ donne $[\alpha] = A + B = + 13,1355$. Telle serait donc la plus grande valeur physique possible du pouvoir rotatoire de l'acide à la température assignée, puisque la proportion d'eau exprimée ici par e ne peut pas excéder l'unité entière; et même, la valeur $e = 1$ est une limite purement mathématique, puisque la continuité d'état du système cesserait si l'acide y était tout à fait nul. Mais l'expérience peut approcher indéfiniment de cette limite idéale, en augmentant de plus en plus la proportion d'eau. Déjà, dans notre dernière expérience, la valeur observée de $[\alpha]$ ne lui est inférieure que de 0,7614, ou d'un peu moins que $\frac{1}{17}$ de sa valeur totale; et l'on obtiendrait des valeurs plus rapprochées encore avec des solutions plus étendues, ce qui n'empêcherait pas de les ob-

server avec autant d'exactitude, si l'on allongeait les tubes en même proportion. Cette seconde limite du pouvoir rotatoire est donc seulement la limite asymptotique de toutes celles que l'on peut réaliser.

Ceci nous conduit directement, rigoureusement, à l'équation du lieu géométrique que l'on obtiendrait si l'on construisait la série des valeurs de $[\alpha]$, en prenant pour abscisses le rapport du poids de l'eau au poids de l'acide; construction qui, d'après les principes du § 1, devrait donner pour lieu une ligne droite parallèle à l'axe des abscisses, dans le cas où la combinaison douée du pouvoir rotatoire serait opérée en proportion définie, dans un dissolvant sans pouvoir rotatoire propre. Car e représentant la proportion pondérable de l'eau dans l'unité de poids de la solution, $1 - e$ est la proportion pondérable de l'acide; de sorte que le rapport de la première à la seconde est $\frac{e}{1-e}$. Soit ce rapport n, on en tirera

$$e = \frac{n}{n+1}.$$

Substituant donc cette expression de e dans la relation linéaire trouvée plus haut entre e et $[\alpha]$, on obtiendra l'équation du lieu cherché, qui sera

$$[\alpha] = A + \frac{Bn}{n+1},$$

d'où l'on voit que ce lieu est une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes des coordonnées $[\alpha]$ et n. Le centre est placé au point dont l'abscisse est $n = -1$ et l'ordonnée $[\alpha] = A + B$. Ce n'était donc pas sans motif que cette forme hyperbolique s'annonçait dès notre première série

d'expériences; et c'est pour la constater dans la seconde avec plus de certitude, que j'ai multiplié les expériences entre $\frac{34}{100}$ et $\frac{20}{100}$ d'acide, parce que ces proportions de dosages semblaient embrasser la portion la plus courbe du lieu cherché. Et en effet, il est facile de voir que le sommet de l'hyperbole répond à la proportion d'acide exprimée par $\frac{1}{\sqrt{B}}$, ce qui la donne égale à 0,2643.

Toutes les valeurs numériques que nous venons de déterminer sont spécialement propres au rayon transmis par notre verre rouge. Mais, quant à la forme linéaire de la relation entre e et $[\alpha]$, il est infiniment vraisemblable qu'elle est générale pour tous les rayons, dans le cas supposé où toutes les solutions que l'on compare ont une égale température. Car, ce serait une chance unique, parmi toutes les possibles, que notre rayon rouge fût justement celui pour lequel une telle exception aurait lieu. Toutefois, nous pouvons confirmer matériellement cette induction, en comparant entre eux les pouvoirs rotatoires qui se déduiraient de l'azimut a correspondant au minimum d'intensité. En effet, dans toutes les substances qui suivent la loi ordinaire des rotations, l'azimut dont il s'agit répond précisément à la position du prisme cristallisé dans laquelle l'image extraordinaire E contient le moins possible de rayons jaunes, ce qui le fait coïncider avec la déviation moyenne de ces mêmes rayons. Alors cet azimut se fait encore remarquer par la mutation subite qui s'opère dans les teintes de l'image extraordinaire E, laquelle, *avant*, est d'un bleu foncé, et, *après*, d'un violet rougeâtre; de sorte qu'en s'arrêtant à ce point de passage, on a réellement les mêmes résultats physiques que si l'on avait observé la rota-

tion pour un rayon jaune simple. Sans connaître la loi d'action des solutions tartriques sur les différents rayons du spectre, et sans savoir si l'azimut du minimum d'intensité répond aussi, pour elles, à la déviation d'un même rayon, il est naturel d'essayer cette analogie; c'est-à-dire de voir si les pouvoirs rotatoires qu'on déduirait de l'azimut dont il s'agit, auraient, avec la proportion pondérable d'eau dans les solutions, une relation de forme linéaire, comme nous venons de trouver que cela a lieu pour les azimuts $[\alpha]$.

Cette épreuve est très-facile : en effet, le pouvoir rotatoire évalué d'après l'azimut a sera

$$[a] = \frac{a}{l\varepsilon\delta},$$

les lettres l, ε, δ, ayant les mêmes significations et les mêmes valeurs numériques que précédemment. Mais déjà le pouvoir rotatoire $[\alpha]$, relatif au rayon transmis par le verre rouge, a pour valeur

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}.$$

On aura donc $$[a] = [\alpha]\frac{a}{\alpha}.$$

Les valeurs numériques de $[\alpha]$, déduites de l'observation, composent la dernière colonne de notre tableau, page 205. Celles de $\left(\frac{\alpha}{a}\right)$ sont exprimées par les nombres de l'avant-dernière colonne divisés par 30. Ainsi un quelconque de ces nombres étant n, la valeur correspondante de $\frac{a}{\alpha}$ est $\frac{30}{n}$, ce qui donne $[a]$ égal à $\frac{30[\alpha]}{n}$. En effectuant le calcul de cette manière, on trouve, par exemple :

pour l'expérience n° 1 $[a] = 4,8950$ $e = 0,40399$,
pour l'expérience n° 14 $[a] = 14,4816$ $e = 0,92445$,
pour l'expérience n° 15 $[a] = 14,0719$ $e = 0,95053$,

et ainsi des autres. Ces valeurs sont affectées des erreurs que les observations comportent. Opérons ici comme pour les $[\alpha]$, c'est-à-dire prenons pour données la première, et la moyenne des deux dernières. Celle-ci sera

$$[a] = 14,27675; \qquad e = 0,93749.$$

Maintenant, supposons la relation linéaire

$$[\alpha] = A_1 + B_1 e,$$

puis, déterminons A_1 et B_1 par ces éléments, il viendra

$$A_1 = -2,20925 \quad B_1 = +17,5853.$$

Alors nous pourrons calculer successivement toutes les valeurs de $[\alpha]$ pour les comparer à celles qui se concluent de l'observation directe : tel est l'objet du tableau suivant, analogue à celui que nous avons construit pour les pouvoirs rotatoires relatifs au rayon rouge :

NUMÉROS des expériences.	PROPORTION pondérable d'eau, dans l'unité de poids de la solution observée e.	POUVOIR moléculaire de l'acide, calculé par l'azimut du minimum d'intensité $[\alpha]$.	LE MÊME, conclu des observations.	EXCÈS du calcul.
1	0,40399	4,89502	4,89502	0,00000
2	0,45131	5,78284	5,76133	+0,21510
3	0,52322	6,99171	7,27262	—0,28091
4	0,55190	7,49615	7,62029	—0,12414
5	0,60431	8,41764	8,50399	—0,08635
6	0,64808	9,18741	9,03380	+0,15361
7	0,65380	9,28800	9,2268	+0,0612
8	0,66502	9,48530	9,3112	+0,1741
9	0,70145	10,1259	9,8923	+0,2336
10	0,80433	11,9351	11,5923	+0,3428
11	0,80530	11,9521	12,0329	—0,0798
12	0,84619	12,6712	12,6913	—0,0201
13	0,89881	13,5965	13,1877	+0,4088
14	0,92445	14,4074	14,4816	—0,4342
15	0,95053	14,5060	14,0719	+0,4342

Les écarts exprimés dans la dernière colonne n'affectent aucune loi; et quoique la somme des négatives surpasse un peu celle des positives, l'erreur moyenne de leur ensemble est + 0,0665, c'est-à-dire presque insensible. L'amplitude des écarts partiels est un peu plus grande que pour les valeurs $[\alpha]$ conclues du verre rouge; mais aussi l'observation des valeurs de a est assujettie à un élément de variabilité, dont l'influence y est beaucoup plus forte. Ce sont les changements non d'intensité seulement, mais encore de teinte, qui surviennent accidentellement dans la lumière atmosphérique, quand le ciel n'est pas parfaitement serein; car le minimum apparent d'intensité se concluant des images très-faibles et colorées de E qui le comprennent, l'azimut précis où chacune devient insensible, dépend de la plus ou moins grande quantité de rayons bleus et violet-rougeâtres qui entrent dans le blanc atmosphérique; de sorte qu'il ne

peut manquer de s'y produire des variations accidentelles assez notables, surtout dans cette saison d'automne où la série actuelle d'expériences a été faite, le ciel s'y étant trouvé bien rarement dans un état fixe de sérénité. On doit donc, ce me semble, inférer de ces considérations, que les écarts tout à fait accidentels et sans loi, exprimés par la dernière colonne de notre tableau, confirment la réalité de la relation linéaire qui s'applique à l'ensemble des observations; d'autant que l'on n'a pas cherché à établir cette relation sur la combinaison de données qui aurait pu rendre les discordances moins sensibles. Nous l'admettrons donc comme également vraie pour les azimuts $[\alpha]$. Alors les coefficients A_1 et B_1 trouvés ici, étant différents de ceux qui lient les valeurs de $[\alpha]$ relatives aux rayons rouges, il s'ensuit que ces deux systèmes de valeurs appartiennent à deux lignes droites différentes, et non parallèles, dont l'écartement tient à la différente nature des deux rayons simples auxquels appartient chaque classe de déviation. Ceci nous conduit donc à conclure que, dans les solutions aqueuses d'acide tartrique de même température, le pouvoir rotatoire de l'acide calculé pour chaque rayon simple est toujours de la forme

$$A + Be,$$

e représentant la proportion pondérable d'eau dans la solution, et A et B étant deux coefficients constants propres au rayon simple que l'on considère. Maintenant on va voir que l'un de ces coefficients, A, varie avec la température, tandis que l'autre, B, reste constant pour chaque rayon.

Ceci sera mis en évidence en comparant les résultats qui

précèdent avec ceux d'une autre série d'expériences pareilles que j'ai faites à une température inférieure d'environ 6°. Je vais rapporter les détails de cette nouvelle série sous la même forme dont nous avons fait usage précédemment. L'abaissement de la température a dû faire limiter la plus forte dose d'acide à 0,50, afin d'éviter toute possibilité de précipitation.

Expérience N° 1.

Dissolution *a*. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0{,}49773$; proportion d'eau $e = 0{,}50227$; densité apparente 1,27258; température 4°; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation + 6°; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}27255$.

La dissolution, vue directement à travers le tube, est sensiblement incolore.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Vert jaunâtre très-beau et abondant.
11,00	Blanc sensiblement.	Vert jaunâtre, plus pâle.
19,00	Blanc sensiblement.	Blanc sale, légèrement teint de violet rougeâtre; c'est un mélange de la teinte qui précède et de celle qui suit.
25,50	Blanc un peu jaunâtre.	Violet bleuâtre très-beau, non rougi.
28,00	Blanc jaunâtre.	Violet bleuâtre plus foncé et finissant.
29,50	Blanc jaunâtre.	Bleu violacé ou violet très-bleuâtre.
32,00	Blanc jaunâtre.	Indigo superbe.
32,33	Blanc jaunâtre.	Bleu foncé superbe.
36,00	Jaune un peu verdâtre.	Bleu très-bon.
43,00	Jaune verdâtre.	Bleu léger, mais bon.
58,00	Jaune citron brillant.	Blanc très-légèrement bleuâtre.
90,00	Vert jaunâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait quatre séries du verre rouge, chacune de dix observations; leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 32^{\circ},37083$. Il n'y a pas eu, dans la suite des teintes, de minimum d'intensité distinct auquel on puisse le comparer. De là on déduit le pouvoir rotatoire de l'acide dans la solution pour 100^{mm} ou $[\alpha] = 5,09564$.

Il y a, dans les deux premières séries, des solutions qui ont été précisément, ou à très-peu près, dans les mêmes proportions. Ce sont, dans la première série, la solution B_{1}, qui a servi à l'expérience n° 4, page 168; et, dans la seconde série, la solution E, qui a servi à l'expérience n° 3, page 188. Cette dernière contenait même une proportion d'acide sensiblement plus faible. Cependant les rotations du même rayon rouge, réduites à la même longueur de tube, ont été alors respectivement $48^{\circ},00$ et $40^{\circ},21$, toutes deux considérablement plus fortes que la rotation actuelle, et progressivement décroissantes. Ceci montre bien que l'abaissement de la température diminue le pouvoir de l'acide pour dévier les plans de polarisation des rayons lumineux. Je me borne ici à cette remarque; mais je reviendrai plus loin sur la marche des teintes que cette série présente, et j'en déduirai la distribution relative qu'elle assigne aux plans de polarisation des rayons simples, dans ce cas particulier de température et de proportions.

EXPÉRIENCE N° 2.

Dissolution *b*. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids $\varepsilon = 0{,}45189$; proportion d'eau $e = 0{,}54811$; densité apparente 1,24251; température + 7°; longueur du tube d'observation l = 1003^{mm}; température de l'observation + 6°; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}24249$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement, un peu rougeâtre.	Blanc verdâtre pâle.
25,25	Blanc jaunâtre.	Bleu blanchâtre ou blanc bleuâtre.
31,10	Jaune blanchâtre.	Bleu sombre presque finissant.
33,00	Blanc jaunâtre.	Presque nul. C'est un violet très-foncé.
41,50	Jaune verdâtre.	Bleu violacé ou violet bleuâtre pâle.
90,00	Blanc verdâtre pâle.	Blanc sensiblement.

Il a été fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné la rotation de ce rouge $\alpha = 31^\circ{,}917$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité 33° est $\frac{29{,}015}{30}$. De là on conclut le pouvoir rotatoire actuel de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 5{,}66756$.

Les proportions d'acide et d'eau sont ici presque les mêmes que dans la dissolution F de la série précédente, laquelle a servi pour l'expérience n° 4, page 190. Cependant la valeur de α, observée alors pour le même rayon, dans la même longueur de tube, était 38°,528; plus forte que la rotation actuelle de 6°,6. Ceci confirme la remarque suggérée par l'expérience précédente, que l'action rotatoire de l'acide s'affaiblit quand la température baisse.

Expérience N° 3.

Dissolution *c*. Proportion pondérable d'acide $\varepsilon = 0{,}30046$; proportion d'eau $e = 0{,}69954$; densité apparente 1,15217; température 4°; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation + 7°; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}15188$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc à peine rougeâtre.	Vert bleuâtre, vert pomme.
23,00	Blanc sensiblement.	Vert très-bleuâtre ou bleu verdâtre.
27,50	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre ou bleu verdâtre.
29,00	Blanc sensiblement.	Vert encore sensible.
29,50	Blanc sensiblement.	Presque nul. Minimum.
30,51	Blanc sensiblement.	Violet pourpre, couleur pensée.
34,50	Blanc sensiblement.	Rouge rose un peu violacé.
37,00	Blanc sensiblement.	Rouge rose, plus jaunâtre.
42,50	Blanc sensiblement.	Rouge rose, plus pâle et plus jaunâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc à peine rougeâtre.

Il a été fait six séries du verre rouge, chacune de dix observations. La moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 27°{,}457$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité 29°,50 est $\frac{27{,}922}{30}$. De là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 7{,}90968$.

Cette solution a pour analogue, dans la première série, B, qui a servi à l'expérience n° 5, page 169; et, dans la seconde, E_2 qui a servi à l'expérience n° 9, page 197. Les rotations correspondantes, ramenées aux mêmes longueurs de tube, étaient alors respectivement 36°,40 et 29°,66, toutes deux plus fortes que la rotation actuelle, et progressivement dé-

croissantes avec la température. Toutes les autres expériences donneraient lieu à la même remarque, et nous cesserons de la répéter.

Expérience N° 4.

Dissolution *d*. Proportion pondérable d'acide dans la solution $\varepsilon = 0{,}25177$; proportion d'eau $e = 0{,}74823$; densité apparente 1,12620; température 6°,8; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation 6°; densité vraie actuelle $\delta = 1{,}12617$.

A.	O.	E.
00,00	Blanc un peu rougeâtre.	Vert bleuâtre.
22,00	Blanc sensiblement.	Vert très-bleu, ou bleu verdâtre, très-bon.
25,25	Blanc sensiblement.	Bleu verdâtre, ou vert bleuâtre, très-sombre.
27,50	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul. Peut-être violet très-foncé.
27,91	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre déjà sensible.
28,75	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre, ou rouge violacé.
31,75	Blanc sensiblement.	Rose, peut-être un peu jaunâtre.
35,75	Blanc sensiblement.	Rose plus jaunâtre.
55,50	Blanc un peu verdâtre.	Jaune très-pâle, un peu rougeâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc un peu rougeâtre.

Il a été fait quatre séries du verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné la rotation de ce rouge $[\alpha] = 23°{,}7604$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité 27°,50 est $\frac{25{,}920}{30}$; de là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100^{mm}, $[\alpha] = 8{,}37422$.

Expérience N° 5.

Dissolution *e*. Densité apparente 1,09626; température + 4°; d'où la proportion pondérable d'acide conclue par la relation hyperbolique $\varepsilon = 0,19725$; proportion d'eau $e = 0,80275$; longueur du tube d'observation $l = 1003$; température + 6°; densité vraie actuelle $\delta = 1,09623$.

L'observation a été faite tard dans la journée, conséquemment lorsque la lumière atmosphérique devait contenir proportionnellement moins de ses rayons les plus réfrangibles qu'elle n'en avait dans les autres expériences qui ont toutes précédé celle-ci. Cette circonstance a dû nécessairement faire paraître la déviation à travers le verre rouge moindre qu'elle ne l'aurait été avec une lumière blanche plus complète.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre.
19,75	Blanc sensiblement.	Vert encore sensible.
22,25	Blanc sensiblement.	Violet très-sombre, presque nul.
23,00	Blanc sensiblement.	Violet plus visible.
24,83	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre, ou rouge violacé sensible.
29,50	Blanc sensiblement.	Rose.
46,00	Blanc sensiblement.	Blanc jaunâtre.
90,00	Blanc sensiblement.	Blanc sensiblement.

Il a été fait six séries du verre rouge, chacune de dix observations, parce que l'on voulait fixer exactement l'influence que le changement de composition de la lumière atmosphérique pouvait avoir sur les résultats, quand on s'écartait autant de son état complet de blancheur. La

déviation moyenne de l'espèce de rouge transmis alors par le verre s'est trouvée être $\alpha = 18^\circ,9639$, dont le rapport avec l'azimut du minimum $22^\circ,25$ est $\frac{25,569}{30}$. De là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide pour 100^{mm}, $[\alpha] = 8,74387$, valeur probablement un peu trop faible.

Expérience N° 6.

Dissolution *f*. Proportion pondérable d'acide dans la solution $\varepsilon = 0,15381$; proportion d'eau $e = 0,84619$; densité apparente 1,07459; température $+ 6^\circ,8$; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation $+ 6^\circ$; densité vraie actuelle $\delta = 1,07456$.

A.	O.	E.
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre, vert pomme.
15,50	Blanc sensiblement.	Vert très-bleuâtre.
18,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre encore sensible.
18,50	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul.
19,33	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre.
22,25	Blanc sensiblement.	Lie de vin très-pâle, un peu jaunâtre.
43,50	Blanc sensiblement.	Blanc légèrement verdâtre.
90,00	Vert bleuâtre.	Blanc sensiblement.

Il a été fait cinq séries du verre rouge, chacune de dix observations. La moyenne a donné pour la déviation de ce rouge $\alpha = 16^\circ,0477$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité $18^\circ,50$ est $\frac{26,023}{30}$; de là on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100 millimètres $[\alpha] = 9,68077$.

EXPÉRIENCE N° 7.

Dissolution *g*. Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids de la solution $\varepsilon = 0,03865$; proportion d'eau $e = 0,96135$; densité apparente 1,017856; température $+ 6°,8$; longueur du tube d'observation $l = 1003^{mm}$; température de l'observation $+ 6°,5$; densité vraie actuelle $\delta = 1,017833$.

A.	O.	E.
0,00	Blanc sensiblement.	Blanc verdâtre très-pâle.
0,50	Blanc sensiblement.	Bleu verdâtre.
3,50	Blanc sensiblement.	Bleu encore visible.
5,00	Blanc sensiblement.	Sensiblement nul.
5,50	Blanc sensiblement.	Jaune rougeâtre très-faible.
8,50	Blanc sensiblement.	Jaune pâle.
90,00	Blanc verdâtre très-pâle.	Blanc sensiblement.

Il a été fait cinq séries du verre rouge, chacune de dix observations. La moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = 4°,7400$, dont le rapport avec l'azimut du minimum d'intensité $5°,00$ est $\frac{28,44}{30}$. Mais il suffirait d'une erreur égale à $0°,22$, sur l'une et l'autre rotation, en sens contraire, pour le ramener à $\frac{26}{30}$. De ces éléments, on tire le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour 100 millimètres, $[\alpha] = 12,0118$.

On doit remarquer que, à ce degré de dilution, les erreurs de la déviation observée α se présentent presque triplées, dans la valeur du pouvoir rotatoire.

Les résultats de ces sept expériences sont réunis dans le tableau suivant, absolument pareil à ceux que nous avons déjà donnés pour les deux premières séries d'observations faites à des températures plus hautes.

Désignation de la dissolution et de l'expérience.	Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids ε.	Proportion pondérable d'eau e.	Rapport du poids de l'eau à celui de l'acide $\frac{e}{\varepsilon}$.	Densité apparente observée.	Température de la pesée.	Longueur du tube d'observation en millimètres l.	Température de l'observation.	Densité vraie actuelle de la solution δ.	Azimut du minimum d'intensité a.	Déviation observée à travers le verre rouge α.	Numérateur du rapport de α à a, exprimé en trentièmes $\frac{30\,\alpha}{a}$.	Pouvoir moléculaire de l'acide dans la dissolution pour 100^{mm}. $[\alpha]$.
N° 1. *a*.	0,49773	0,50227	1,00913	1,27258	$+4^\circ,0$	1003	+6,0	1,27255	indéterminable	$32^\circ,371$	......	5,09564
N° 2. *b*.	0,45189	0,54811	1,21292	1,24251	7,0	1003	6,0	1,24249	$33^\circ,00$	31,917	29,015	5,66756
N° 3. *c*.	0,30046	0,69954	2,32823	1,15217	4,0	1003	7,0	1,15188	29,5	27,457	27,922	7,90968
N° 4. *d*.	0,25177	0,74823	2,97188	1,12620	6,8	1003	6,0	1,12617	27,5	23,760	25,920	8,37422
N° 5. *e*.	0,19725	0,80275	4,06965	1,09626	4,0	1003	6,0	1,09623	22,25	18,964	25,569	8,74387
N° 6. *f*.	0,15381	0,84619	5,50173	1,07459	6,8	1003	6,0	1,07456	18,50	16,048	26,023	9,68077
N° 7. *g*.	0,03865	0,96135	24,87065	1,01786	6,8	1003	6,5	1,01783	5,00	4,740	28,044	12,01180

Si l'on construit graphiquement les résultats de cette nouvelle série d'expériences, en prenant pour abscisses les proportions d'eau exprimées dans la seconde colonne, et pour ordonnées les pouvoirs rotatoires exprimés dans la dernière, précisément comme nous avons opéré pour la série précédente, on trouve que le lieu géométrique de celle-ci est encore une ligne droite dont la direction est sensiblement parallèle à celle que la série précédente avait donnée; de sorte que l'on a encore

$$[\alpha] = A + Be,$$

A et B étant deux constantes, et B ayant la même valeur que précédemment.

Pour établir ce résultat, j'ai calculé les valeurs du produit Be pour chacune des sept dissolutions qui composent notre dernière série, et les retranchant successivement de la valeur de $[\alpha]$ correspondante, j'ai obtenu autant d'expressions particulières de la constante A, dans lesquelles les erreurs des observations entraient. J'ai pris la moyenne entre elles; et j'ai eu ainsi pour éléments de la nouvelle droite

$$A = -2,23511 \qquad B = +14,3154.$$

La valeur de B est la même que précédemment, à cause du parallélisme; mais la nouvelle valeur de A est négativement plus grande que dans la seconde série, où elle était seulement — 1,17987. La différence exprime l'affaiblissement commun opéré par l'abaissement de la température, dans les pouvoirs rotatoires des solutions isomériques des deux séries. En employant les éléments de la nouvelle droite pour calculer ces pouvoirs relativement à la dernière série, on a, entre les résultats calculés et observés, une suite de comparaisons réunies dans le tableau suivant, analogue à celui de la page 208 :

NUMÉROS des expériences.	PROPORTION pondérable d'eau dans l'unité de poids de la solution observée *e*.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire de l'acide dans la solution : calculé [α]	LE MÊME observé.	EXCÈS du calcul.
1	0,50227	4,95510	5,09564	—0,14054
2	0,54811	5,61128	5,66756	—0,05628
3	0,69954	7,77907	7,70968	—0,13061
4	0,74823	8,47608	8,37422	+ 0,10186
5	0,80275	9,25652	8,74387	+ 0,51165
6	0,84619	9,87849	9,68077	+0,19772
7	0,96135	11,52692	12,01180	—0,48488

Les écarts observés dans la dernière colonne ne suivent aucune loi; et, si l'on fait attention aux difficultés pratiques que ces observations présentent à l'époque tardive de l'année où elles ont été faites, on sera porté à regarder les écarts dont il s'agit comme à peu près inévitables dans l'état actuel de ce genre de recherches. De sorte que la nouvelle droite représente la nouvelle série aussi bien que l'on peut l'espérer.

Or, d'après le tableau rapporté page 225, la moyenne de toutes les températures des observations a été pour cette

série + 6°,02, et pour la série précédente, page 205, la moyenne analogue a été + 12,68. La différence 6°,66 répond donc à l'abaissement correspondant de la constante A qui a été — 2,23511 + 1,17987 ou 1,05524. Et si l'on suppose, ce qui sera au moins une approximation, qu'il est proportionnel à la température, sa valeur pour 1° sera $\frac{1,05524}{6,66}$ ou 0,1584444. S'il en est ainsi, nous pouvons profiter de cette valeur pour réduire les trois dernières observations de la première série rapportées page 175, à ce qu'elles auraient été, si la température des solutions, au lieu d'être 19°, eût été égale à la moyenne de toutes les autres, qui était 26°,08. Après quoi l'on pourra examiner si le même système de lignes droites parallèles la représente également. La correction dont il s'agit sera donc $\frac{1,05524}{6,66} \cdot 7,08$ ou 1,12179 qu'il faut ajouter aux pouvoirs rotatoires des trois dernières observations; ce qui leur donne respectivement pour valeurs réduites, 13,4401; 13,4329; 14,6068. Alors, toute la série étant rendue ainsi comparable, si on lui applique la même méthode dont nous avons fait tout à l'heure usage pour la dernière, et qu'on en déduise pareillement les valeurs moyennes de la constante A qui convient à l'ensemble des observations qui la composent, on trouvera pour cette série

$$A = + 0,32465 \qquad B = + 14,3154,$$

la valeur de B étant la même que pour les deux autres. Après quoi, calculant successivement tous les pouvoirs rotatoires d'après les proportions d'eau correspondantes, on aura le tableau suivant, qui offre la comparaison des observations avec le calcul :

NUMÉROS des expériences.	PROPORTION pondérable d'eau dans l'unité de poids de la solution observée *e*.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire de l'acide dans la solution : calculé [α]	LE MÊME observé.	EXCÈS du calcul.
1	0,40008	6,05195	6,22180	—0,16985
2	0,50280	7,52247	7,66036	—0,13789
3	0,65730	9,73414	9,55402	+0,08012
4	0,68571	10,14085	10,02102	+0,11983
5	0,79689	11,73221	11,01310	+0,71911
6	0,87901	12,90797	13,4401	—0,53213
7	0,94000	13,78110	13,43290	+0,34820
8	0,96083	14,07922	14,6068	—0,52758

Ici, comme dans le calcul des séries précédentes, les écarts exprimés dans la dernière colonne ne suivent aucune loi ; et, si leur amplitude est un peu plus forte que dans les autres, on peut assez justement l'attribuer à ce que celle-ci étant la première observée, on n'avait probablement pas pris autant de soin pour y apprécier exactement les températures d'observation, que l'on ne savait pas alors devoir être un élément essentiel des résultats ; et aussi, à ce que l'on ne s'attendait pas que les observations faites à une même température pussent être liées par une loi aussi simple.

En prenant les différences successives des valeurs de la constante A pour nos trois séries, et les comparant aux différences successives des températures, nous verrons si ces deux éléments se correspondent par un simple rapport de proportionnalité : tel est l'objet du tableau suivant :

NUMÉROS des séries.	VALEUR DE A.	TEMPÉRATURE moyenne de la série en degrés centésimaux.	DIFFÉRENCES successives des valeurs de A.	DIFFÉRENCES successives des températures.	VARIATION moyenne de A pour une élévation de 1° dans la température.
1re	+0,32465	+26,08			
			—1,50452	—13°,40	+0,1122776
2e	—1,17987	12,68			
			—1,05524	—6,66	+0,158444
3e	—2,23511	6,02			

D'après les nombres contenus dans la dernière colonne, la valeur de A croîtrait avec la température un peu plus lentement que dans la supposition de la proportionnalité. Mais il faudrait des expériences plus précises et faites à dessein, pour établir ce point délicat. Je me bornerai donc à constater ici le fait évident que la constante A croît à mesure que la température s'élève, et que le pouvoir rotatoire initial de l'acide désagrégé, sans eau additionnelle, devient nul pour le rayon rouge, vers la température de 23°.

§ V.

Construction générale des résultats précédents, avec leur application aux différents rayons simples.

Pour embrasser d'un seul coup d'œil tous les résultats que nous venons d'obtenir, et en étendre aisément l'application aux différents rayons simples, il faut construire la fonction $\frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$, que nous avons nommée par abréviation $[\alpha]$, et dans laquelle δ est la densité actuelle de la solution observée, ε la

proportion pondérable d'eau qu'elle renferme, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, et enfin α la déviation qu'elle imprime au plan de polarisation d'un certain rayon simple qui la traverse dans l'épaisseur l. Nous avons appelé cette fonction le pouvoir rotatoire moléculaire *actuel* de l'acide dans la solution, parce que, en effet, si l'on considérait l'acide comme le seul agent efficace de la rotation, elle exprimerait, dans chaque cas, le pouvoir propre qu'il faudrait lui attribuer pour que la déviation observée α fût produite dans les circonstances assignées. D'après cela, si l'acide se trouvait simplement mélangé dans l'eau sans en être modifié, cette fonction moléculaire devrait rester constante pour toutes les solutions de même température, quel que fût leur dosage. Mais nous avons trouvé au contraire qu'elle varie alors proportionnellement à la proportion pondérable de l'eau, de sorte qu'en nommant celle-ci e, on a généralement pour une même température,

$$(1) \qquad \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = A + Be,$$

A et B étant deux constantes à qui il faut toujours joindre la relation

$$(2) \qquad e + \varepsilon = 1,$$

puisque les proportions pondérables de l'eau et de l'acide, prises ensemble, doivent toujours composer l'unité de poids.

Maintenant, lorsque la température change, A varie; il croît avec elle; et, dans les limites de nos expériences, son accroissement pour t degrés a été presque proportionnel à t. B, au contraire, est resté sensiblement constant dans ces mêmes limites de température.

Tout ceci s'applique à un seul et même rayon simple. Si ce rayon vient à changer, A et B varient suivant des lois que nous n'avons pas déterminées encore; mais la relation linéaire subsiste, et elle exprime toujours la valeur de la fonction $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ pour le rayon que l'on a considéré.

D'après cela, quand A et B sont connus pour un certain rayon et une certaine température, on peut calculer la déviation que ce rayon subira en traversant, à cette température, une épaisseur l de toute solution tartrique dont on donnera les dosages : car alors tout étant connu dans l'équation (1), excepté la déviation α, on en déduira immédiatement la valeur de cette quantité.

Pour représenter ces résultats par des constructions, prenons dans un plan deux axes rectangulaires OX, OY, fig. 1re. Sur le premier OX portons les proportions d'eau e comme autant d'abscisses; et, par les points où elles se terminent, élevons des ordonnées qui représentent les pouvoirs moléculaires $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ ou $[\alpha]$ de l'acide, qui y correspondent pour un certain rayon simple, lequel sera, si l'on veut, d'abord celui que notre verre rouge transmet. Ces pouvoirs rotatoires ayant pour expression générale

$$[\alpha] = A + B e,$$

leur lieu sera une ligne droite qui coupera l'axe des Y dans le point dont l'ordonnée est A, et fera ensuite, avec l'axe des x, un angle dont B exprime la tangente trigonométrique. Prenons d'abord pour température celle de la glace fondante: A sera négatif, puisqu'il l'est encore à $+6^\circ,8$. Portons sa valeur sur l'axe des Y en A_0, et menons la droite sous

l'inclinaison que B assigne. Ce sera presque exactement 86°, car la valeur rigoureuse est 86°,0',14"; et la nature des expériences ne permettrait pas de répondre d'une différence si légère. Les ordonnées de cette droite seront les valeurs de $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ pour les abscisses e qui leur correspondent. Mais, d'après la signification physique de e, sa valeur dans nos expériences ne peut jamais excéder l'unité. Prenant donc $OE = 1$ et menant EY_1 parallèle à l'axe des Y, cette droite limitera les abscisses physiquement applicables; et l'ordonnée EM_0, qui y correspond sur la droite, exprimera le maximum des pouvoirs rotatoires de l'acide pour cette température, maximum vers lequel les solutions peuvent tendre sans cesse sans jamais l'atteindre, puisqu'il répond à une dilution infinie.

Notre droite coupe l'axe des x en un point I_0, dont l'abscisse, qui a ici une valeur positive, est généralement

$$e = -\frac{A}{B}.$$

Prenant donc OI_0 égal à cette quantité, on aura ce point. L'ordonnée de la droite y étant nulle, il s'ensuit qu'avec cette proportion d'eau, la température étant telle qu'on la suppose, la déviation du plan de polarisation sera nulle pour le rayon que l'on a considéré. Car $[\alpha]$ ou $\frac{\alpha}{l \varepsilon \delta}$ étant nul, sans qu'aucun des facteurs du dénominateur soit infini, il faut nécessairement que le numérateur α soit nul. Pour des proportions d'eau moindres, l'ordonnée de la droite est toujours négative, et elle est toujours positive pour de plus grandes. Ainsi, avec les premières, la déviation du plan de polarisation s'opérera vers la gauche, avec les secondes vers la droite, toujours suivant le signe de l'ordonnée.

Il serait très-incommode d'avoir à opérer graphiquement sur des droites aussi inclinées à l'axe des abscisses que celles que nous venons de considérer, surtout si l'on devait, dans la même construction, en réunir plusieurs d'inclinaisons presque égales. Mais on peut aisément éviter cette difficulté pratique, en prenant des unités de longueur différente pour les abscisses et les ordonnées. Par exemple, dans les constructions de ces expériences, je représentais l'unité horizontale par une ligne contenant 400 divisions égales entre elles, et l'unité verticale par 20 divisions pareilles. Alors, en désignant par x le nombre de divisions correspondant à la fraction e, et par y le nombre correspondant au pouvoir $[\alpha]$, je faisais

$$x = 400\,e, \qquad y = 20\,[\alpha].$$

Éliminant donc e ainsi que $[\alpha]$ des équations de notre droite au moyen de ces relations, il vient entre x et y,

$$y = 20\,\mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{20}\,x.$$

Le lieu des y et x est donc encore une ligne droite; mais son inclinaison sur l'axe des x est bien moindre, le diviseur 20 l'affaiblissant jusqu'à la réduire à 35°,35′,38″. Pour faciliter la discussion et même le tracé des figures dont nous allons faire usage, je les supposerai construites par un pareil choix de coordonnées.

Transformant donc ainsi en premier lieu la droite qui correspond à la température de la glace fondante, je suppose qu'elle soit représentée par $A_0\,M_0$, fig. 2. Alors, en lui menant un nombre quelconque de parallèles, tant au-

dessus qu'au-dessous de A_o, chacune de ces parallèles sera le lieu des pouvoirs rotatoires pour les diverses températures auxquelles correspondent leurs ordonnées initiales. Elles seront supérieures à A_oM_o, ou inférieures, selon que la température sera supérieure ou inférieure à 0°.

Les ordonnées de ces différentes droites étant inégales pour une même abscisse, et plus grandes à mesure que la température s'élève, il s'ensuit que le même groupe moléculaire, composé d'un poids donné d'acide et d'eau, exerce une action rotatoire plus forte à mesure qu'il est plus échauffé, pourvu sans doute que cet échauffement n'aille pas jusqu'à opérer sa décomposition. Ces changements semblent analogues à ceux qu'on observe dans l'énergie de la double réfraction des corps cristallisés, et dans la direction de leurs axes, lorsqu'on leur fait subir des changements de température.

Jusqu'ici nous n'avons considéré qu'un seul et même rayon simple. Chaque rayon considéré ainsi successivement nous donnera son système de droites parallèles entre elles, mais non parallèles à celles des autres rayons; et, de cette réunion de pouvoirs d'énergie diverse, coexistant dans une même solution, résultent les couleurs composées qu'on observe quand la lumière transmise est un mélange de tous les rayons simples.

En effet, concevons seulement deux rayons, violet et rouge par exemple, traversant simultanément une même solution ; et supposons que, pour la température où l'on opère, la série des pouvoirs exercés sur chacun d'eux par l'acide soit représentée par les droites UM_u, RM_r de la fig. 3. Ces droites n'étant pas parallèles se couperont; et

si, de leur point d'intersection C, on mène l'ordonnée commune CP, perpendiculaire à l'axe des x, l'abscisse correspondante OP indiquera une proportion d'eau telle que la solution ainsi formée exercera sur les deux rayons un pouvoir de déviation égal. Mais ce cas d'égalité sera le seul possible à la température assignée. Toute proportion d'eau moindre que OP donnera un pouvoir moindre pour le rayon violet que pour le rouge, et toute proportion plus forte que OP donnera un pouvoir moindre pour le rouge que pour le violet. Tous les autres rayons offriront des diversités analogues, étant ainsi comparés; et de là résulteront les proportions diverses de leur lumière qui entreront dans les images O, E, pour chaque azimut dans lequel on placera le prisme cristallisé achromatique qui analyse leur ensemble.

Pour donner de ceci un exemple qui sera peut-être fictif, mais qui fera comprendre toutes les variétés possibles de ces combinaisons, supposons qu'à la température de 26°, les valeurs initiales des pouvoirs rotatoires des différents rayons simples, en allant du rouge au violet, soient telles que les représente la figure 4 où elles sont respectivement désignées par les ordonnées AR, AO, AJ, AV positives; et AB, AI, AU négatives. Par chacun des sept points où ces ordonnées se terminent, menons autant de droites diversement inclinées, pour figurer la relation linéaire propre à chaque rayon. Il est clair que, pour une même abscisse AE, comptée sur l'axe AX, et représentant une certaine proportion d'eau, les ordonnées correspondantes des sept droites auront généralement des grandeurs inégales; et l'ordre relatif de ces grandeurs dépendra de la grandeur de l'abscisse, c'est-à-dire de la

proportion d'eau. Par exemple, tant que celle-ci sera plus grande que AE_1, les grandeurs des pouvoirs rotatoires suivront l'ordre direct de la réfrangibilité; au contraire, à une certaine distance en deçà de AY, elles suivront l'ordre inverse. Les proportions d'eau intermédiaires produiront un ordre de grandeurs mixte; et, pour la proportion AE, par exemple, le rayon le moins dévié sera le rouge; après quoi viendront le violet, l'orangé, l'indigo, le jaune, le bleu et le vert. Or, en effet, je trouve que, dans notre première expérience, rapportée page 144, les teintes des images O, E, dans les divers azimuts du prisme, sont représentées fort approximativement par un ordre de rotation pareil à celui-là, et tel que l'on aurait, par exemple, dans le tube de 1003^{mm} les déviations absolues suivantes pour les milieux des sept couleurs :

ROUGE.	VIOLET.	ORANGÉ.	INDIGO.	JAUNE.	BLEU.	VERT.
38° 7′ 11″	39° 38′ 3″	40° 29′ 14″	42° 8′ 55″	42° 51′ 29″	44° 39′ 47″	46° 10′ 37″

Car si, admettant ces valeurs, on calcule ce que chaque rayon fournira de sa propre lumière aux images O, E, pour un azimut donné du prisme; puis, que l'on compose ces teintes partielles par la règle chromatique de Newton, et qu'on en déduise les teintes résultantes de ces deux images, comme je l'ai fait dans mon mémoire de 1817 (*), on trouvera qu'elles

(*) *Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux.* Académie des sciences, t. II, p. 41.

suivent de très-près les teintes observées. De sorte que, pour les rendre tout à fait exactes, il ne faudrait que modifier tant soit peu les valeurs des rotations ci-dessus assignées, ou peut-être avoir égard à l'absorption partielle de lumière colorée qui semble déjà s'opérer sensiblement à l'épaisseur de 1003^{mm}. Je n'ai pas poussé plus loin cette recherche, me proposant de déterminer plus tard les rotations réelles des différents rayons tirés de la lumière prismatique, ainsi que leurs tendances relatives à être absorbés par les solutions que nous considérons. Mais l'accord déjà fort approché, qui résulte des valeurs précédentes, suffit pour prouver la réalité de l'ordre de rotations qu'elles expriment; et c'était là, pour le moment, mon unique but. On va voir tout à l'heure que les dissolutions d'acide tartrique dans l'alcool et dans l'esprit de bois, lorsque ces deux liquides sont privés d'eau autant que possible, présentent des exemples plus évidents encore de semblables dispositions. Mais, avant de passer à ces nouveaux phénomènes, il nous reste à présenter une dernière considération sur les solutions aqueuses.

Dans tout ce qui précède, nous avons calculé, pour chaque solution, le pouvoir rotatoire de l'acide considéré isolément; et, d'après le fait, ainsi que le mode, de sa variabilité, nous avons reconnu qu'il s'opérait entre l'acide et l'eau une véritable combinaison chimique, formant un groupe moléculaire nouveau à proportions variables, comme celles de la solution même. Il convient maintenant d'étudier le pouvoir rotatoire de ce groupe composé, pour voir si, parmi les valeurs diverses qu'il peut acquérir dans les solutions diversement dosées, il se manifesterait quelque particularité spéciale attachée à un rapport défini de proportions. Ainsi, dans l'union

de l'eau avec l'alcool, qui est pareillement indéfinie, il y a un maximum de contraction qui répond à la proportion fixe d'un atome chimique d'alcool pour trois atomes d'eau (*). Et, quoique la quantité absolue de la plus grande contraction varie avec la température, le rapport de proportions atomiques qui la donne est toujours le même, comme M. Gay-Lussac m'a dit l'avoir constaté.

Dans nos solutions tartriques, l'acte de la combinaison n'étant pas non plus astreint à des proportions fixes, l'acide est également distribué entre toutes les particules d'eau; et les groupes moléculaires résultant de cette union sont les éléments même de la masse totale. Leur action déviante individuelle est donc proportionnelle à la déviation millimétrique $\frac{\alpha}{l}$, divisée par la densité actuelle δ de la solution, c'est-à-dire à $\frac{\alpha}{l\,\delta}$. Or, l'équation (1), page 230, détermine cette quantité, car on en tire

$$\frac{\alpha}{l\delta} = (A + Be)\,\varepsilon,$$

ou, en mettant pour ε sa valeur $1 - e$,

$$\frac{\alpha}{l\delta} = A + (B - A)\,e - Be^2.$$

Quand $e = o$, le second membre se réduit à A, c'est-à-dire au pouvoir propre de l'acide sans addition d'eau, pour la température où l'on opère. Quand $e = 1$, il devient nul, parce que la solution n'est que de l'eau pure. Il devient nul encore lorsque e est égal à $-\frac{A}{B}$; mais cette seconde valeur n'est physi-

(*) Rudberg, *Annales de chimie et de physique*, t. LXVIII, p. 33.

quement réalisable que dans les températures où A est négatif, parce que A étant positif, elle supposerait que l'on enlève de l'eau à l'acide au lieu d'en ajouter. Entre ces limites extrêmes de e, les valeurs de $\frac{\alpha}{l\delta}$ sont les ordonnées d'une parabole du second degré, dont l'axe SM, fig. 5, est parallèle à l'axe des ordonnées $\frac{\alpha}{l\delta}$, et placé à une distance de l'origine égale à $\frac{B-A}{2B}$. Cette proportion d'eau est donc celle qui, pour chaque température, donne aux groupes d'eau et d'acide le pouvoir rotatoire le plus énergique, dont l'expression est $\frac{(A+B)^2}{4B}$. Mais il est facile de voir que ce maximum ne répond pas à un nombre défini d'atomes chimiques. Car la proportion d'eau qui le donne étant $\frac{B-A}{2B}$, la proportion d'acide correspondante est $\frac{B+A}{2B}$; et $\frac{B-A}{B+A}$ est le rapport pondérable de l'eau à l'acide. Or, les deux termes de ce rapport renferment le coefficient A qui varie avec la température, tandis que B ne varie pas sensiblement, du moins dans les limites de nos expériences. Il est donc évident que le rapport lui-même change de valeur quand la température change; de sorte que le maximum de pouvoir rotatoire répond à des proportions sans cesse différentes des deux principes combinés. Toutefois la forme même de la parabole reste invariable pour le même rayon à toute température; car son paramètre ne dépend que de B.

§ VI.

Analyse des phénomènes de rotation opérés par l'acide tartrique dissous dans l'alcool et l'esprit de bois.

L'esprit de bois et l'alcool purs sont considérés, par les chimistes, comme deux liquides isomorphes, non qu'ils leur supposent la même forme moléculaire, comme le mot semblerait l'indiquer, mais seulement parce que, en engageant ces deux liquides, en même proportion atomique, dans une certaine combinaison avec d'autres corps, il en résulte deux sels de même système cristallin, quoique non pas de mêmes angles. Sans méconnaître l'étendue et la simplicité des rapports que ce genre d'analogie a fait découvrir entre des variétés infinies de combinaisons jusqu'alors isolées, on peut regretter que le mot qui l'exprime semble l'attribuer à la constitution des molécules mêmes, tandis que l'analogie n'a réellement lieu qu'entre les résultats bien plus éloignés et bien plus complexes de la cristallisation. Ici, par exemple, les propriétés moléculaires des deux liquides sont bien différentes. Ainsi, l'alcool pur dissout l'acide tartrique difficilement et en petite quantité; l'esprit de bois aisément et abondamment. En outre, ces deux classes de solutions agissent sur la lumière polarisée avec des énergies inégales pour des proportions pondérables pareilles, comme aussi pour des nombres pareils d'atomes chimiques. C'est ce que les expériences suivantes vont établir.

Dissolution d'acide tartrique dans l'alcool.

L'alcool dont j'ai fait usage avait été rectifié avec soin dans les laboratoires de M. Robiquet. La baryte caustique ne s'y délitait que très-difficilement, après y avoir demeuré pendant plusieurs jours. Sa densité apparente était 0,8069 à la température de 11°,8. D'où l'on voit qu'il contenait à peine $\frac{2}{100}$ d'eau.

J'ai pesé une quantité d'acide tartrique égale à 35°,220, et j'ai essayé de la faire dissoudre dans un poids de cet alcool égal à 79^g,755, conséquemment plus que double de l'acide. J'avais choisi cette dose parce que des expériences antérieures m'avaient appris, qu'avec l'esprit de bois, elle eût été plus que suffisante pour opérer la dissolution à la température ordinaire. Mais il n'en fut pas ainsi avec l'alcool; car pour avoir une solution complète et stable, je fus obligé d'augmenter successivement sa quantité jusqu'à la porter à 189^g,200. Ce que l'alcool opéra ainsi après plusieurs jours, l'esprit de bois l'eût produit en quelques heures avec les doses initiales. Au reste, ces additions progressives du dissolvant ne troublaient en rien l'exactitude du dosage définitif; car la fiole de verre où la dissolution s'opérait était bouchée à l'émeri, et reportée constamment sur la même balance devant la même tare, chaque fois qu'on voulait ajouter de nouveau liquide. Conséquemment, la dernière pesée, comparée à la première où l'acide était seul dans la fiole, donne, par différence, le poids total de l'alcool introduit. Les nombres précédents, obtenus ainsi, donnent donc la proportion pondérable de

l'acide dans la solution $\varepsilon = 0,15684$, conséquemment celle de l'alcool 0,84316.

La solution étant ainsi complétement opérée demeura limpide même à la température de $+4°$ où l'on mesura sa pesanteur spécifique apparente, laquelle se trouva être 0,89045. Son action sur la lumière polarisée fut observée dans le tube de 1003^{mm}, et à la température de $+5°$; de sorte que, pour ramener à ce terme la densité observée, il faudrait y faire une petite correction dépendante des dilatations propres des deux liquides entre les deux températures dont il s'agit. Mais le peu de différence de celles-ci nous permettra de considérer cette correction comme insensible. La solution, vue directement dans le tube, y paraissait incolore. Observée à la lumière polarisée, elle a donné la série suivante de couleurs toute remarquable par sa marche et ses particularités :

A.	O.	E.
—4,00	Blanc sensiblement.	Violet rougeâtre.
—0,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Violet un peu bleuâtre très-beau.
+3,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Bleu indigo superbe.
3,100	Blanc légèrement jaunâtre.	Bleu foncé très-bon, un peu violacé.
7,00	Blanc légèrement jaunâtre.	Bleu moins foncé très-beau.
19,00	Blanc jaunâtre ou jaune blanchâtre.	Blanc bleuâtre ou bleu blanchâtre.
34,50	Jaune serin bien marqué.	Blanc à peine bleuâtre.
68,50	Jaune verdâtre très-bon.	Blanc sensiblement.
80,50	Jaune orangé un peu rougeâtre.	Blanc sensiblement.
84,00	Rouge orangé.	Blanc sensiblement.
86,50	Violet rougeâtre ou rouge violacé très bon.	Blanc un peu jaunâtre.
90,00	Violet bleuâtre ou bleu violacé.	Blanc jaunâtre.

Comme les teintes des images s'intervertissent après 90°, je récris les derniers termes de la série en sens inverse, en les appliquant aux azimuts négatifs qui y correspondent. Cette continuation nous sera utile pour discuter le sens et l'ordre de déviation des différents rayons simples.

A.	O.	E.
— 3,50 ↘	Blanc un peu jaunâtre.	Violet rougeâtre ou rouge violacé très-bon.
— 6,00	Blanc sensiblement.	Rouge orangé.
— 9,50	Blanc sensiblement.	Jaune orangé un peu rougeâtre.
—21,50	Blanc sensiblement.	Jaune verdâtre très-bon.
—55,50	Blanc à peine bleuâtre.	Jaune serin bien marqué.
—71,00	Blanc bleuâtre ou bleu blanchâtre.	Blanc jaunâtre ou jaune blanchâtre.

Il a été fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations bien concordantes. La moyenne des trois séries, très-peu différente des moyennes partielles, a donné pour la rotation de ce rouge $\alpha = +3^\circ{,}2389$, de sorte qu'elle s'exerçait vers la droite. De là, avec les données de longueur et de densité rapportées plus haut, on déduit le pouvoir de rotation de l'acide relativement à ce même rayon rouge pour une épaisseur de 100^{mm}, ou $[\alpha] = +2{,}13144$.

Comparons ce pouvoir à celui des solutions aqueuses pour la même température. La dernière série de ces solutions, observée à la température de $+6^\circ$, a donné le coefficient A de la relation linéaire égal à $-2{,}23511$, avec une variation croissante d'environ $+0{,}15829$ pour chaque augmentation de 1° dans la température. Ainsi, à $+5^\circ$, température de notre série alcoolique, la valeur de A

devra être $-2,39340$; et puisque celle du coefficient B reste toujours sensiblement la même, l'expression générale des pouvoirs rotatoires de l'acide à la température de $+5°$, dans les solutions aqueuses, sera

$$-2,39340 + 14,3154\, e,$$

e étant la proportion pondérable de l'eau dans la solution. Si l'on suppose $e = \frac{2}{100}$, cette expression devient $-2,39340 + 0,28631$ ou $-2,10709$. Le pouvoir rotatoire de l'acide serait donc négatif pour le rayon rouge avec une pareille proportion d'eau, c'est-à-dire que sa déviation s'opérerait vers la gauche. Au contraire elle s'opère vers la droite dans notre solution alcoolique. Ainsi la rotation qu'on y observe n'est pas produite, en totalité, ni même pour une portion notable, par les $\frac{2}{100}$ d'eau que l'on peut supposer au plus dans l'alcool dont nous nous sommes servis. Et, en outre, il y a encore ici une véritable combinaison, puisque le pouvoir propre de l'acide seul serait négatif à cette température, d'après la valeur négative que les solutions aqueuses assignent alors au coefficient A; tandis que, dans notre solution alcoolique, ce pouvoir est $+2,13144$.

Si l'on veut savoir quelle proportion d'eau serait nécessaire pour créer ce même pouvoir dans une solution aqueuse, à la température observée, il n'y a qu'à égaler le nombre $+2,13144$ à l'expression linéaire générale ci-dessus formée, et en déduire la valeur de e. On aura ainsi

$$e = +\frac{4,52484}{14,3154} = +0,31608,$$

c'est-à-dire que la solution devrait contenir un peu moins de $\frac{32}{100}$ d'eau. Or notre solution alcoolique contient $\frac{84}{100}$ d'alcool. On voit donc, qu'à poids égal, le pouvoir propre de l'acide est bien moins augmenté par l'alcool que par l'eau, quoiqu'il soit modifié dans le même sens.

Maintenant, passons à l'examen des teintes composées O, E, successivement amenées par le mouvement du prisme vers la droite ou vers la gauche de l'observateur; je dis que d'après l'ordre de leur succession, le sens et les grandeurs des déviations pour les différents rayons simples doivent y être relativement tels que les représente la fig. 6; de sorte que les rouges, orangés, jaunes, verts, sont déviés vers la droite; les bleus, indigos, violets vers la gauche; ces deux groupes présentant ainsi une disposition analogue aux ordonnées initiales de la figure 4.

Pour le faire voir commençons par placer le prisme cristallisé dans l'azimut —21°,50; et ramenons-le de là graduellement vers la droite jusqu'à l'azimut complémentaire +68,50, où E cesse d'être coloré sensiblement. D'abord, dans cette première position —21°,50, E se montre coloré en jaune verdâtre, tandis que O est presque blanc. Or, en désignant par I le nombre total des rayons qui composent une division homochromatique du spectre (*), si α est l'angle que la

---

(*) J'appelle ainsi chaque ensemble de rayons dont la réfrangibilité est assez peu différente pour que l'impression colorifique qu'ils produisent soit sensiblement la même, au jugement de l'œil. Les sept divisions admises par Newton dans le spectre donné par la lumière blanche sont individuellement dans ce cas, et n'expriment pas autre chose. Voyez mon *Mémoire sur la polarisation circulaire, et sur ses applications à la chimie organique*, tome XIII des Mémoires de l'Académie des Sciences, p. 54 et suiv.

section principale du prisme cristallisé forme avec le plan de polarisation moyen de ces rayons, il en viendra dans l'image O, le nombre I cos.^{2} α; et, dans l'image E, le nombre complémentaire I sin.^{2} α; de sorte que, plus sin.^{2} α sera grand, plus ils passeront dans celle-ci en abondance. Puisque O est ici presque blanc, il faut que tous les rayons y entrent en proportions peu inégales; et ainsi, dans cette position du prisme, les valeurs de cos^2 α sont peu différentes entre elles. Mais, en outre, comme E est coloré en jaune verdâtre, il faut que les rayons jaunes et verts y dominent, et que les violets, indigos, bleus, soient ceux dont la proportion s'y trouve la plus affaiblie; ce qui exige que ces derniers aient leurs plans de polarisation propres les plus rapprochés de l'azimut — 21°,50, comme le représente la figure. Si l'excès de ces rayons n'est pas appréciable dans l'image O, cela peut tenir à ce que sa valeur relative y serait trop faible, et aussi à leur peu d'intensité dans l'atmosphère; probablement encore à une disposition particulière de la solution pour les absorber de préférence; car, vue directement dans le tube, elle offrait une teinte faiblement jaunâtre.

Confirmons tout de suite ces résultats par les observations faites dans les azimuts positifs vers +19°. Alors O est de nouveau presque incolore, mais pourtant un peu jaunâtre; tandis qu'au contraire E est bleu blanchâtre. Les rayons les plus réfrangibles sont donc maintenant ceux qui dominent dans E; donc ce sont eux dont les plans de polarisation font les plus grands angles avec la direction actuelle du prisme. Cet ordre de distribution est le même qu'indiquait l'azimut négatif —21°50.

A mesure que le prisme est ramené de $+19^\circ$ vers zéro, le bleu de E se fonce de plus en plus, en se purgeant des rayons les moins réfrangibles; et enfin il passe au violet dans l'azimut zéro même. Ce progrès des teintes de E s'explique aisément d'après le mode de variation du produit I $\sin.^2 \alpha$, qui exprime la portion de chaque lumière simple dont E se compose. En effet, I étant supposé constant, si l'on fait varier l'angle α d'une quantité infiniment petite $+d\alpha$, le produit deviendra I $\sin.^2 \alpha + 2$ I $\sin. \alpha \cos. \alpha \, d\alpha$ ou $\left[1 + \frac{2\,d\alpha}{\text{tang.}\,\alpha}\right]$ I $\sin.^2 \alpha$. Conséquemment la fraction $\frac{2\,d\alpha}{\text{tang.}\,\alpha}$ exprime la proportion de l'intensité précédente qui s'ajoute à l'image E si $d\alpha$ est positif, et s'en retranche si $d\alpha$ est négatif. Ce dernier cas est le nôtre, puisque nous supposons l'angle $+\alpha$ revenant vers zéro. Ainsi, dans un pareil mouvement, les couleurs simples pour lesquelles α est le plus grand, et qui sont ici les bleues et violettes, perdront relativement moins de leur intensité dans E que celles pour lesquelles α est plus petit; de sorte que leur influence propre se fera de plus en plus sentir dans l'image résultante, comme en effet on l'observe. Et il en sera ainsi tant que l'angle α sera assez différent de zéro pour que le développement différentiel subsiste. Car il devient mathématiquement impossible quand α est nul; et déjà, avant ce terme, il cesse d'être physiquement applicable. Alors, en effet, la section principale du prisme cristallisé coïncide, ou est très-près de coïncider, avec le plan de polarisation du rayon auquel l'angle α se rapporte; et le produit I $\sin.^2 \alpha$ devient également insensible dans toutes les positions azimutales très-peu différentes de celle-là.

Maintenant, puisque le violet ne fait encore que commencer à paraître dans l'azimut zéro et qu'il y est encore mêlé de bleu, il faut donc que son plan de polarisation soit au-delà de zéro du côté des azimuts négatifs comme nous l'avions déjà deviné; et il faut qu'il y ait aussi du bleu de ce côté, quoique à une distance moindre, puisque la présence du bleu dans E y est encore sensible. J'ajoute même que le plan de polarisation moyen du bleu doit répondre à un azimut négatif assez notable. Car l'image E est d'un bleu foncé superbe dans l'azimut $+3°,24$ qui est celui des rayons transmis par le verre rouge; ce qui suppose que, dans cette position, le produit I $\sin.^2 \alpha$ est fort sensible pour les lumières bleues et indigo. Or les valeurs de $\sin.^2 \alpha$ sont très-petites pour les premiers degrés, comme le prouve la table suivante de leurs valeurs numériques :

VALEUR DE α EN DEGRÉS.	VALEUR DE $\sin.^2 \alpha$.
1	0,00030458
2	0,00121796
3	0,00273905
4	0,00486596
5	0,00759612
6	0,0109262
7	0,0148521
8	0,0193691
9	0,0243592
10	0,0301537

Ainsi, même en supposant $\alpha = +10°$ pour les rayons bleus et indigo, quand le prisme est dans l'azimut $+3°$, ce qui placerait leur plan de polarisation dans l'azimut négatif $-7°$, la proportion de ces rayons qui en-

trerait dans E ne serait que les $\frac{3}{100}$ de leur intensité totale. Il est difficile de croire que la belle teinte bleue observée pour E puisse être due à une moindre proportion de ces rayons; et il est vraisemblable qu'elle y est plus forte, ce qui reculerait encore davantage le plan de polarisation de ces rayons dans les azimuts négatifs.

Je me propose de déterminer exactement cette distribution des rayons, en les observant séparés dans la lumière prismatique fixée par un héliostat; mais il faut pour cela un saison plus favorable; et les considérations précédentes suffiront du moins pour en fixer les caractères généraux. Mais leur utilité ne sera pas bornée à cet exemple; car, en les appliquant aux solutions aqueuses où la variété des teintes O, E, a été la plus marquée, nous pourrons en déduire de même l'ordre suivant lequel les plans de polarisation des différents rayons simples s'y trouvaient répartis; et cette comparaison avec les solutions alcooliques ne sera pas sans intérêt.

Reprenons, par exemple, l'expérience n° 1 de la dernière série, page 217, où la proportion pondérable de l'acide était 0,49773, celle de l'eau 0,50227, et la température d'observation +6°. En considérant d'abord l'azimut +58°, et le traçant dans la fig. 7, nous trouvons O coloré en jaune citron, E en blanc bleuâtre. Ainsi les rayons les moins réfrangibles, rouges, orangés, jaunes, verts, dominaient dans la somme des produits $I \cos.^2 \alpha$; et les plus réfrangibles, bleus, indigos, violets, dominaient dans les produits $I \sin.^2 \alpha$. Les premiers avaient donc leurs plans de polarisation plus rapprochés de la section principale du prisme, les seconds plus éloignés. Aussi, en ramenant cette section principale vers zéro, l'influence

des rayons les plus réfrangibles augmente dans E, en même temps que leur intensité absolue s'y affaiblit, ce qui rend la teinte bleue de E plus foncée. Et au contraire, l'excès relatif des moins réfrangibles dans O diminue en même temps que leur intensité absolue augmente, ce qui rapproche O d'un blanc, complété peut-être par quelque secrète absorption. Cette marche opposée confirme donc l'ordre de dispersion découvert tout à l'heure. Quand la section principale est ainsi arrivée dans l'azimut + 32°,33, qui est celui des rayons transmis par le verre rouge, la composition colorifique de l'image E en exclut sensiblement tous les rayons, rouges, orangés, jaunes, et même verts; d'où l'on voit que ceux-ci doivent avoir leurs plans dans des azimuts peu différents des rayons rouges, quoique pourtant plus déviés. Mais, au contraire, les plans des bleus, indigos, violets, sont dans des azimuts moindres, et moindres pour les violets que pour les bleus. Car, en continuant de ramener le prisme vers zéro, on voit successivement l'indigo dominer, puis le violet bleuâtre, auquel succède bientôt à + 19° un blanc sale formé très-probablement de la lumière violette, et peut-être indigo, polarisée dans un azimut moindre, unie à la portion de tous les rayons les moins réfrangibles, qui deviennent alors sensibles dans les produits I $\sin.^2 \alpha$ dont E est composé. Enfin, le prisme se rapprochant toujours de 0°, le violet disparaît de E ainsi qu'une portion notable de l'indigo; ce qui montre que l'angle α qui est relatif à ces rayons devient alors trop petit pour que leurs produits I $\sin.^2 \alpha$ soient encore appréciables. Et, au contraire, ces mêmes produits devenant alors considérables pour tous les autres rayons moins réfrangibles, leur réunion dans E compose une image abondante dans laquelle

le vert domine; d'où l'on peut inférer que la déviation des rayons verts est plus grande que celle de tous les autres rayons; à moins que leur prédominance ne soit produite par une disposition spéciale de la dissolution pour les absorber moins fortement.

Il y a donc ici cette différence avec la solution alcoolique, que tous les plans de polarisation sont déviés vers la droite, même celui des rayons violets. Et il y a pourtant cette analogie que, prenant le plan moyen des rayons rouges pour terme de comparaison, les rayons orangés, jaunes, et verts, sont plus déviés vers la droite, tandis que les bleus, indigos et violets le sont moins. Enfin, il semblerait qu'il y a, dans l'un et l'autre cas, une séparation sensible entre ces deux groupes comme on a essayé de l'indiquer dans les figures. Ce sera une particularité bien curieuse à constater.

Si l'on rapproche ces résultats de la distribution de plans que j'ai indiqués, page 236, fig. 4, comme s'appliquant avec beaucoup d'approximation à la première série faite à la température de 26°, on aura une idée assez générale de ces phénomènes, qui d'ailleurs ne peuvent être rigoureusement calculés qu'après des déterminations exactes, prises avec les rayons simples étudiés isolément.

Dissolution d'acide tartrique dans l'esprit de bois.

L'esprit de bois que j'ai employé avait été distillé sur la chaux à plusieurs reprises pour le priver exactement d'eau. Il avait été préparé et rectifié ainsi dans le laboratoire de M. Dumas, qui, plus que tout autre chimiste, s'est occupé de ce nouveaux spiritueux.

Comme on m'en avait ainsi préparé à deux époques différentes, j'ai pris séparément la pesanteur spécifique de ces deux portions. Pour l'une, j'ai trouvé 0,798 à la température de 18°; pour l'autre 0,815 à + 8°. Ce second résultat se rapporte bien au premier, si l'on considère que les liquides spiritueux se contractent relativement plus que l'eau quand la température s'abaisse. L'un et l'autre s'accordent avec la densité assignée à l'esprit de bois pur par M. Dumas.

L'acide tartrique cristallisé, de quelque fabrique qu'on l'extraie, colore toujours un peu l'esprit de bois en s'y dissolvant. Le plus souvent, la teinte ainsi développée est un rose pâle jaunâtre, qui devient rouge à de plus grandes épaisseurs ; de sorte qu'il ne m'a pas été possible alors d'observer les dissolutions à travers des tubes de plus d'un demi-mètre. Mais j'ai trouvé aussi de l'acide tartrique fabriqué à Marseille, qui produisait cet effet beaucoup plus faiblement, de manière que les solutions, vues dans un tube d'un mètre, n'offraient qu'une légère teinte jaunâtre. Il est naturel de penser que, dans ces divers cas, la coloration est due à une très-petite quantité d'huile essentielle, peut-être même de goudron, dont l'esprit de bois ne peut jamais être complétement purgé, et qui rougit sous l'influence des faibles traces d'acide sulfurique qui restent toujours dans l'acide tartrique fabriqué en grand. Pourtant, j'ai distillé ces solutions colorées, au bain-marie, jusqu'à réduction à moitié, espérant y retenir le principe colorant; et j'ai eu en effet, pour résidu, un liquide plus foncé, d'apparence huileuse, beaucoup plus lourd que l'eau et soluble dans ce liquide. Mais, la partie de l'esprit de bois que la distillation avait séparée s'est montrée tout aussi colorable en rose jaunâtre que celle qui n'avait pas subi cette

rectification. Peut-être réussirait-on mieux en purgeant l'acide tartrique de tout acide sulfurique par une nouvelle cristallisation aqueuse de laquelle on extrairait seulement les premiers cristaux précipités. Je ne manquerai pas d'employer ces diverses précautions, quand je chercherai à établir la loi des pouvoirs de l'acide dans les solutions spiritueuses, comme je l'ai fait ci-dessus pour les solutions aqueuses. Mais déjà les expressions que je vais rapporter suffiront pour constater plusieurs particularités essentielles de ce genre d'action.

Expérience N° 1.

Dans un flacon bouchant à l'émeri et taré exactement, j'ai introduit une certaine quantité d'acide tartrique cristallisé de Marseille, dont le poids s'est trouvé être $49^g,855$. J'y ai ajouté ensuite de l'esprit de bois ayant pour densité apparente 0,815 à $+8°$, et j'ai fermé le flacon. Le poids de ce liquide s'est trouvé être $157^g,30$. Le flacon restant bouché, la dissolution s'est opérée complétement, et même sans trop de lenteur, à la température naturelle de l'air, qui était alors de 8 ou 10 degrés. De là on tire la proportion pondérable d'acide dans la solution $\varepsilon = 0,240665$. La rotation a été observée dans le tube de 1003^{mm}, la température étant $+11°,8$. La solution, vue directement à travers cette épaisseur, paraissait légèrement jaunâtre. Sa densité apparente, mesurée à la même température $+11°,8$, s'est trouvée être 0,94256, d'où l'on tire sa densité vraie actuelle $\delta = 0,942200$. Voici maintenant quelle a été la succession des teintes observées, tant à gauche qu'à droite du plan de polarisation primitif désigné par l'azimut zéro. On les a

suivies à gauche, jusqu'à $-30°,50$, pour établir leur discussion sur des observations matérielles. Car, les teintes obtenues dans ce quadrans auraient pu être également déduites de la succession observée dans le quadrans de droite, d'après la condition générale que les teintes O, E s'échangent mutuellement dans des azimuts rectangulaires, tels que $-\alpha$ et $90° - \alpha$. Et cette inversion se vérifie en effet, dans la série suivante, où les teintes ont été matériellement observées dans les deux quadrans dont il s'agit.

A.	O.	E.
—30°,50	Jaune pâle un peu verdâtre.	Jaune pâle un peu plus foncé que O.
18,50	Jaune pâle un peu verdâtre.	Jaune pâle un peu plus rougeâtre.
11,00	Jaune verdâtre pâle.	Jaune très-rougeâtre.
3,00	Jaune verdâtre pâle.	Rouge jaunâtre.
0,00	Jaune verdâtre pâle.	Rouge jaunâtre intense.
+ 2,50	Jaune très-pâle.	Rouge violacé rose : presque violet rougeâtre.
5,25	Jaune très-pâle.	Rouge pourpre très-sombre, couleur de pensée.
6,33	Jaune très-pâle.	Violet presque nul.
8,50	Jaune très-pâle.	Bleu foncé très-bon.
12,00	Jaune très-pâle.	Bleu très-bon, mais moins foncé.
18,00	Jaune très-pâle.	Bleu très-blanchâtre.
22,50	Jaune très-pâle.	Blanc à peine bleuâtre.
47,25	Jaune pâle à peine rougeâtre.	Jaune pâle à peine verdâtre.
69,00	Jaune foncé déjà rougeâtre.	Jaune très-pâle, un peu verdâtre.
79,50	Rouge jaunâtre.	Jaune très-pâle.
90,00	Rouge jaunâtre intense.	Jaune pâle verdâtre.

Il a été fait quatre séries à travers le verre rouge, chacune de dix observations. Leur moyenne a donné la déviation de ce rouge $\alpha = +8°,423$; d'où, avec les autres données rapportées plus haut, on déduit le pouvoir rotatoire de l'acide dans

la solution pour une épaisseur de 100^{mm}, $[\alpha] = + 3{,}70349$, la température de l'observation $+ 11^{\circ}{,}8$.

Nous comparerons plus loin ce pouvoir à ceux des solutions aqueuses et alcooliques. Mais cela se fera mieux sur l'ensemble des valeurs analogues obtenues avec ce même esprit de bois à différentes doses. Je passe donc immédiatement à la discussion des teintes qui se sont succédé dans la série particulière que nous venons de détailler. Et, pour fixer les idées nous tracerons dans la fig. 8 les angles de déviation qui en fixent les limites principales.

Ici, la couleur propre légèrement jaune de la dissolution ne peut pas être négligée, parce que la lumière jaune étant la plus brillante de toutes les couleurs du spectre, et aussi toujours abondante dans une atmosphère éclairée par un soleil de décembre, sa présence dans les images peu intenses influe beaucoup sur leur teinte. En outre, il ne serait pas impossible que, dans les liquides doués de pouvoir rotatoire, l'espèce particulière de lumière qui, par son excès, produit la couleur propre, n'eût pas seulement la faculté d'y être relativement la moins absorbable, mais qu'elle eût encore quelque disposition spéciale, soit à être polarisée par le liquide dans tel ou tel sens, comme cela arrive dans les minéraux dichroïtes; soit au contraire à en être partiellement dépolarisée. Si l'une ou l'autre de ces propriétés existait, l'effet pourrait en être surtout influent dans le cas actuel, à cause de la faculté particulièrement illuminante des rayons qui la posséderaient. Toutefois, nonobstant ce doute, on peut encore ici reconnaître le mode général suivant lequel les plans de polarisation des divers rayons se trouvent distribués. Il ne faut, pour cela, que reprendre et appliquer les mêmes raisonnements

dont nous avons fait usage pour la solution alcoolique. Ainsi, d'abord, l'amplitude peu étendue des azimuts — 18° et + 18°, où la coloration de l'image E est bien marquée, prouve que les plans de polarisation des rayons sont peu dispersés. Puis, en suivant les mouvements du prisme de la gauche vers la droite, nous voyons d'abord que dans l'azimut —30°5, les deux images sont presque de même teinte; O se trouvant seulement un peu plus verdâtre, E un peu plus orangé, ce qui montre qu'alors la section principale du prisme cristallisé forme, avec les plans de polarisation de tous les rayons, des angles tels que leur valeur absolue α et celle de leur complément $90 - \alpha$ soient l'une et l'autre considérables relativement à leurs différences successives. Mais, en revenant à — 18°,50, la dispersion de ces plans devient plus sensible dans les produits I $\sin.^2\alpha$; et, comme le jaune rougeâtre domine alors, il s'ensuit que les rayons rouges, orangés, jaunes, sont alors les plus éloignés de la section principale, conséquemment les plus déviés vers la droite, puisque le rouge, observé seul, l'est dans ce sens. L'indication précédente se confirme quand on continue le mouvement du prisme vers la droite, car E devient de plus en plus coloré en rouge jaunâtre. Et même, la déviation doit être un peu plus forte pour le rouge que pour le jaune, puisque le rouge se montre de plus en plus dominant dans les valeurs successives de E. Arrivé à l'azimut + 2°,50, ce rouge se purge tout à fait de jaune et devient rose pourpre, ou violet rougeâtre, ce qui indique qu'un peu de violet extrême et même de bleu commence à s'y introduire. Donc alors la section principale du prisme a déjà dépassé les plans de polarisation des rayons violets et bleus les plus réfrangibles; et en même temps elle n'a pas encore atteint le plan de polarisation moyen

du rouge qui se trouve dans 8°,423. Mais cette proportion de violet bleuâtre doit être bien faible; car en continuant de tourner le prisme un peu davantage vers la droite, seulement de 3°,83, ce qui le porte à + 6°,33, les rayons rouges n'entrent plus dans l'image E en proportion sensible, non plus que l'orangé ou le jaune; et le violet bleuâtre, qui se voit alors seul, est si sombre qu'il disparaît presque si le ciel n'est bien éclairé. Mais, en continuant de tourner le prisme dans le même sens, ce violet se fortifie, par lui-même, et par le bleu qui vient s'y joindre; tandis que les rayons rouges et jaunes ne sont pas encore assez atteints, ou dépassés, pour balancer sensiblement l'influence des premiers dans la somme des produits $I \sin.^2 \alpha$. De là résulte pour E un bleu continuellement plus abondant, mais aussi plus pâle à mesure que le prisme tourne, jusqu'à ce qu'enfin la coloration devient à peine sensible dans l'azimut + 22°,50; et alors toutes les couleurs entrent de nouveau dans E suivant des proportions peu différentes de leurs rapports naturels dans la lumière directement transmise par la solution. Ainsi, dans cette circonstance, les plans de polarisation de tous les rayons paraissent déviés vers la droite, sur des azimuts d'autant moindres qu'ils sont plus réfrangibles; particularité probablement résultante des proportions du dosage, mais que les solutions précédentes ne nous avaient pas encore présentée.

Avant de rencontrer cette variété d'acide tartrique, qui colore à peine l'esprit de bois, j'avais fait deux autres expériences avec le même acide anglais qui m'avait servi pour les solutions aqueuses. Mais la couleur que celui-ci imprimait à l'esprit de bois, bien qu'elle parût, dans les flacons, n'être qu'un rose léger, devenait dans le tube d'un mètre un rouge si sombre que l'observation à travers cette épaisseur

était impossible. Je fus alors contraint de réduire la longueur du tube à moitié; et c'est ainsi que les deux expériences ont été faites.

EXPÉRIENCE N° 2.

Acide tartrique anglais cristallisé 36^{g},220; esprit de bois 75^{g},660 : c'était celui dont la densité apparente était 0,798 à la température de 18°. La dissolution s'est complétement opérée en quelques heures à la température de 12°, et elle s'est conservée sans précipitation à des températures beaucoup plus basses. On avait ainsi, pour la proportion pondérable de l'acide, $\varepsilon = 0{,}32374$. La densité apparente de la solution se trouva être 0,992095 à la température de 4°,2; on l'a appliquée sans réduction à la température de + 6° qui fut celle où l'on observa le pouvoir rotatoire. La longueur du tube d'observation était $l = 506^{mm}$. La solution, vue directement, y paraissait colorée en rouge jaunâtre; et lorsque la lumière transmise était polarisée, les éléments de ce rouge se suivaient de si près dans leurs déviations que les deux images O, E, paraissaient toujours sensiblement de même teinte, excepté autour d'un minimum d'intensité de E, répondant à l'azimut + 2° ↗. Car, *avant* ce minimum, E était distinctement rouge jaunâtre, au lieu qu'il était violet blanchâtre *après*. Ceci est conforme à l'ordre de déviations que nous avait présenté la série précédente dans laquelle toute la succession des teintes pouvait être suivie à cause du peu de coloration propre de la solution. A défaut de cet avantage, il restait ici à observer la déviation à travers le verre rouge, ce qui se fit par cinq séries chacune de dix observations. La

moyenne donna la rotation de ce rouge $\alpha = + 3°,8617$; d'où, avec les valeurs assignées à ε, δ et l, on conclut le pouvoir rotatoire de l'acide dans la solution pour une épaisseur de 100^{mm}, $[\alpha] = + 2,37618$.

Ce pouvoir est beaucoup moindre que dans la solution précédente, où la proportion d'esprit de bois était plus grande et la température plus élevée; et ici, comme dans les solutions aqueuses, ces deux causes concourent dans le même sens pour produire la différence qui s'observe.

D'abord, pour prouver l'influence du dosage à température égale, je citerai une expérience n° 3, faite comme la première, à la température de 11°,8, avec une variété d'acide qui, retirée accidentellement d'une cristallisation aqueuse, rougissait très-peu l'esprit de bois. La solution ne fut point dosée; mais sa densité apparente observée à 11°,8 se trouva être 0,95059, notablement plus forte que celle de la solution n° 1. La proportion pondérable d'acide y était donc plus grande. On l'observa, à cette même température de 11°,8, dans un tube de 523^{mm}. Vue directement, elle y paraissait colorée en jaune, mais pourtant elle donna des images O, E, distinctement colorées, comme le montre le tableau suivant:

A.	O.	E.
− 1°,00 ↖	Jaune moins foncé que le suivant.	Rouge orangé.
0,00	Jaune.	Rouge jaunâtre.
+ 1,33 ↗	Jaune.	Rouge jaunâtre, ou orangé très-foncé.
3,00	Jaune presque total.	Bleu sombre presque nul. Minimum.
3,17	Jaune.	Bleu.
5,67	Orangé.	Bleu plus blanchâtre.
13,67	Jaune orangé.	Blanc bleuâtre.

Depuis ce dernier azimut jusqu'à 90°, E passe graduellement au jaune, et O au rouge jaunâtre.

La série de ces teintes marche dans le même sens que celle de l'expérience n° 1, et elle indique une distribution analogue des plans de polarisation. Mais la rotation absolue est moindre. Car, en la déterminant pour le verre rouge, par une série de vingt observations, elle se trouva être pour ce rouge + 3°,833; ce qui, relativement à l'épaisseur de 1003^{mm}, donne proportionnellement $+3°,833.\frac{1003}{523}$, ou + 7°,356, au lieu de + 8°,423 que donnait, à la même température, la solution n° 1, moins chargée d'acide. Cet acide possédait donc alors un pouvoir plus fort, qu'il devait à la proportion plus grande d'esprit de bois à laquelle il était uni.

Maintenant l'influence de la température seule sur le pouvoir de l'acide se prouvera par l'expérience suivante n° 4, où le dosage était à peu près le même que dans l'expérience n° 2, tandis que la température était bien différente. On a pris : acide tartrique anglais 35^{g},70, esprit de bois 76^{g},630; ce qui donne la proportion pondérable de l'acide ε=0,317813. La densité apparente de l'esprit de bois était 0,7988 à la température de 18°,5. Il était donc bien rectifié. La solution étant opérée, on observa son action rotatoire dans un tube de 514^{mm}, à la température de 22°; et sa densité apparente mesurée aussi à cette température se trouva être 0,975, ce qui donne sa densité actuelle dans l'air δ=0,973092. Vue directement dans le tube, elle paraissait colorée en jaune orangé. Une série de 20 observations faite avec le verre rouge donna pour déviation moyenne de ce rouge α=+6°,775. En combinant ce résultat avec les données précédentes, on en tire le pouvoir moléculaire de l'acide dans la solution

pour une épaisseur de 100^{mm}, $[\alpha] = 4{,}26206$; valeur presque double de celle que donne l'expérience n° 2. Ainsi, dans ces solutions, comme dans les solutions aqueuses, le pouvoir de l'acide s'accroît à dosage pareil quand la température s'élève; et même, d'après les nombres que nous venons d'obtenir, la quantité absolue de cet accroissement semblerait devoir être égale dans les deux cas, pour un nombre égal de degrés. Une telle correspondance n'aurait rien d'invraisemblable, puisque dans les solutions aqueuses l'accroissement du pouvoir de l'acide paraît se rapporter uniquement à son état propre, indépendamment de la quantité d'eau avec laquelle il est combiné; car il suffirait que la même indépendance eût lieu aussi dans l'esprit de bois, pour que l'égalité observée fût rigoureuse. Ce point important exigera des expériences précises faites spécialement pour le constater.

J'ai voulu savoir comment le pouvoir de l'acide se trouverait modifié dans la solution précédente si j'y ajoutais successivement des quantités croissantes d'eau, qui, vraisemblablement, se partageraient entre ses deux principes constituants, l'esprit de bois et l'acide. J'ai réuni dans le tableau suivant les résultats de ces expériences, en y joignant la première faite avec l'esprit de bois seul, pour qu'on suivît mieux la succession des effets. Les rotations ayant été observées dans des tubes de longueurs différentes, je les ai réduites toutes, par la loi de proportionnalité, à ce qu'elles auraient été dans le même tube de 514^{mm}, où l'on a observé la première solution. Cette réduction, qui présente leurs valeurs successives sous un point de vue plus facilement comparable, n'a évidemment aucune influence sur les pouvoirs rotatoires successifs.

Indication de la solution.	Poids d'acide en gramm.	Poids d'esprit de bois en gramm.	Poids d'eau en grammes.	Proportion pondérable d'acide dans l'unité de poids ϵ.	Longueur du tube d'observation l.	Température.	Densité apparente de la solution observée.	Densité actuelle de la solution conclue.	Déviation observée à travers le verre rouge.	Pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide dans la solution pour une epaisseur de 100mm.	Observations
N° 4. Dissolution A.	35g,70	76g,63	nul.	0,31780	514	+22°,	0,97500	0,97309	+6,775	+4,2621	Les deux dernières solutions étant moins colorées ont été observées dans le tube de 1003mm.
N° 5. B deduite de A.	30,977	66,493	30,030	0,24296		21,2	0,99767	0,99588	9,708	7,8064	
N° 6. C déduite de B.	26,903	57,747	110,280	0,13803		19,2	1,01047	1,00906	7,085	9,8975	
N° 7. D déduite de C.	22,876	49,103	194,902	0,08572		23,8	1,00838	1,00601	6,088	11,9087	

On voit, par la onzième colonne, que le pouvoir de l'acide dans la solution s'est progressivement accru avec la quantité d'eau ajoutée. Toutefois la présence de l'esprit de bois se fait sentir jusque dans la dernière solution; car le pouvoir de l'acide y est plus faible que dans une solution purement aqueuse de même température où la proportion d'acide serait pareille. En effet, d'après la première série d'expériences que nous avons faites sur les solutions aqueuses, le pouvoir de l'acide pour la proportion 0,08572 serait 13,4128. Il serait intéressant d'examiner si l'acide se partage entre les deux liquides qu'on lui présente, ou s'il forme avec eux une combinaison moléculairement triple d'acide, d'eau, et d'esprit de bois. Mais cette recherche exigerait des expériences plus nombreuses, faites sur des solutions dosées convenablement et non colorées; toutes conditions maintenant faciles à remplir, puisque, d'après ce qui précède, elles demandent seulement du temps et des soins.

§ VII.

Addition au § I. *Sur les mélanges des solutions contenant des principes qui peuvent se combiner en proportions définies ou non définies.*

Les problèmes de chimie moléculaire traités dans le § I sont limités aux cas où, des deux principes mis en présence, un, au moins, se trouve à l'état liquide et peut servir de dissolvant à l'autre. Cela suffisait en effet pour l'objet spécial du présent mémoire; l'acide tartrique y étant considéré en solution immédiate dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit de bois.

Mais il existe une foule de questions du même genre, et non moins importantes pour la mécanique chimique, dans lesquelles les deux principes qui peuvent se combiner doivent être préalablement dissous dans un même milieu, et mis ensuite en présence à l'état liquide, en mélangeant les deux solutions. Ce sera même là le mode le plus général d'opérer les réactions chimiques pour les approprier aux épreuves de la polarisation.

Par exemple, il est indubitable que les tartrates neutres, à l'état solide et cristallisable, sont composés en proportion définie et invariable pour chaque espèce de base employée. Mais, supposez que, dans une solution aqueuse de potasse pure, on verse graduellement un, deux, trois, etc., centièmes d'une solution aqueuse d'acide tartrique dosée à la balance, de manière que la potasse se trouve toujours en

excès. Il est évident que chaque quantité d'acide introduit se combinera immédiatement avec l'alcali, et restera en solution dans le système, tant qu'on ne dépassera pas le terme de la saturation totale, après lequel il se formerait du tartrate acide précipitable. Or, jusque-là, on peut se demander si chaque dose d'acide progressivement introduit forme, *dans le système liquide,* une certaine quantité correspondante de tartrate neutre, ou alcalin, en proportions fixement définies, laissant le reste de la potasse libre; ou bien, si, *dans l'état liquide,* l'acide introduit se partage entre toutes les particules de base, en formant avec chacune d'elles une combinaison uniforme, non saturée, laquelle ne deviendrait définie et neutre que dans deux cas, savoir, celui de la saturation totale de la base dissoute, et celui où, par quelque circonstance auxiliaire, le produit résultant de l'union de l'acide et de la base serait amené à l'état solide. Ces deux cas sont en effet les seuls pour lesquels les analyses chimiques aient prouvé la constance de proportion des principes combinés (*).

(*) Le problème que je prends ici pour exemple dépend évidemment des lois mécaniques suivant lesquelles les affinités chimiques agissent, sous des conditions diverses de mobilité et de distance des groupes matériels entre lesquels elles s'exercent. Il est donc essentiel à résoudre, pour savoir si les mêmes résultats de combinaison, qui s'observent dans l'état solide des produits, doivent être, ou n'être pas considérés comme déjà existants, dès que les éléments sont mis en présence dans des milieux où la mobilité de leurs particules laisse toute liberté à leurs actions mutuelles. Car, lorsque la saturation du système entier ne peut être complète, à cause de l'infériorité de masse d'un des principes, il se pourrait que la mobilité même

Afin d'éviter des généralités inutiles ou trop éloignées, je bornerai ici ce genre de question aux circonstances spéciales avec lesquelles je viens de les présenter. C'est-à-dire, je supposerai qu'un certain poids P′ d'une substance A, à rotation active, est dissous par simple mélange dans le poids E′ d'un liquide inactif qui n'a point d'action chimique sur cette substance; puis, qu'un autre poids P″ d'une substance B différente, mais pareillement active, est dissous par simple mélange dans le poids E″ du même liquide, ou de tout autre également inactif, mais susceptible de se mêler sans réaction chimique, tant avec la substance B qu'avec la première solution. Alors, prenant de celle-ci un poids Q′, de la deuxième un poids Q″, et les mêlant ensemble, on demande quel sera le pouvoir rotatoire résultant du système mixte, dans la supposition que la substance A forme avec B une combinaison définie dont n est le multiple; de sorte que le poids P′ de A exige le poids n P′ de B pour se saturer.

---

donnée à ses particules s'opposât à ce que certaines particules de l'autre principe s'en saturassent complétement, de préférence aux autres qui en resteraient complétement dépourvues. J'ai proposé cette question de mécanique chimique à plusieurs de nos chimistes les plus célèbres; ils se sont accordés à me dire sincèrement qu'elle n'était pas résolue dans l'état actuel de la science. Mais, en cherchant les analogies qui pouvaient en faire présumer la solution dans un sens ou dans l'autre, leurs conclusions se sont trouvées diverses; les uns, présumant que la combinaison de l'alcali avec l'acide existait déjà définie et complète à l'état de liquidité; les autres, pensant qu'elle n'existait pas telle dans cet état, et la croyant alors uniforme et incomplète.

Soit d'abord $[a]$ le pouvoir rotatoire moléculaire de A, $[b]$ celui de B. Toutes deux étant séparément dissoutes dans les proportions pondérables ci-dessus assignées, donnent des solutions dont les densités sont δ', δ''. Ces solutions, observées individuellement dans un même tube dont le volume est V et la longueur l, impriment les déviations a, b, au plan de polarisation d'un même rayon de réfrangibilité fixe. Pour simplifier l'exposé des raisonnements, nous supposerons que les poids $P'+E'$, $P''+E''$ des deux solutions, sont justement ceux qui remplissent le tube l. Il en résultera, comme dans la page 113,

$$\delta' = \frac{P'+E'}{V}; \qquad \delta'' = \frac{P''+E''}{V}.$$

Mais ici, de même qu'alors, cette simplification n'introduira aucune particularité dans les résultats définitifs des calculs, qui se trouveront entièrement composés de quantités observables généralement.

Déjà les déviations observées a, b, déterminent les pouvoirs rotatoires moléculaires des substances A, B. Car E', E'', étant sans pouvoir rotatoire, et sans action chimique sur A et B, c'est un cas de simple mélange. Faisant donc, pour abréger,

$$\varepsilon' = \frac{P'}{P'+E'}; \qquad \varepsilon'' = \frac{P''}{P''+E''},$$

on aura, comme dans la page 101,

$$[a] = \frac{a}{l\varepsilon'\delta'}; \qquad [b] = \frac{b}{l\varepsilon''\delta''}.$$

Et déjà on peut remarquer que les rapports ε', ε'', qui

expriment les proportions pondérables de A et B dans les deux solutions observées, sont numériquement déterminables par les dosages mêmes de ces solutions, quels qu'ils puissent être; sans qu'il soit pour cela nécessaire de prendre précisément de chacune d'elles les poids $P' + E'$, $P'' + E''$ qui remplissent le tube l. Nous pouvons donc employer ces rapports ε', ε'', comme des éléments connus.

Maintenant, on prend un poids connu Q' de la solution A, un poids connu Q'' de la solution B, et on les mêle : il s'opère entre elles une réaction chimique à cause des substances A et B qu'elles renferment; et il en résulte définitivement un système liquide mixte, dont la densité observée se trouve être δ. On prend de ce système un certain poids $q' + q''$ qui remplit le même tube l, dont le volume est V, et dans lequel q' et q'' expriment respectivement les poids respectifs de chaque solution. De sorte que l'on a, d'après ces conventions,

$$\frac{q'}{q''} = \frac{Q'}{Q''}; \qquad q' + q'' = V\delta,$$

d'où l'on tire $q' = \dfrac{V\delta Q'}{Q' + Q''}$; $\qquad q'' = \dfrac{V\delta Q''}{Q' + Q''}$,

et, par suite, $\dfrac{q'}{q' + q''} = \dfrac{Q'}{Q' + Q''}$; $\qquad \dfrac{q''}{q' + q''} = \dfrac{Q''}{Q' + Q''}$.

Ainsi, dans ces expressions, les facteurs qui multiplient V sont déterminables numériquement. Cela posé, le poids de A qui entre dans q' sera $q'\varepsilon'$; et celui de B qui entre dans q'' sera $q''\varepsilon''$; puisque ε', ε'', sont les proportions pondérables des deux substances dans chacune des solutions employées.

Représentons, pour abréger, ces poids respectifs par p' et p'', en sorte qu'on ait

$$p' = q'\varepsilon'; \qquad p'' = q''\varepsilon''.$$

Quand on mêlera les deux solutions dans les proportions Q′, Q″, ainsi assignées, et que la réaction chimique se sera opérée entre elles, il restera un excès de A ou de B qui ne sera pas saturé complétement. Je suppose que ce soit B qui prédomine. Dans ce cas, *si la combinaison se fait en proportion définie dans le système liquide mixte,* le poids p'' se partagera en deux portions : l'une, $n\,p'$, s'unissant chimiquement à p', formera la combinaison définie $(n+1)\,p'$, à laquelle nous attribuerons le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]$; l'autre, $p''-np'$, restera libre, avec son pouvoir rotatoire primitif $[b]$. Dès lors, le produit neutre formé, et le reste de B demeuré libre, se répandront dans la solution mixte, à l'état de simple mélange, en y portant l'action rotatoire qui est propre à leur nature et à leur proportion pondérable. Pour le produit $(n+1)p'$, cette proportion est $\frac{(n+1)p'}{q'+q''}$ ou $\frac{(n+1)q'.\varepsilon'}{q'+q''}$; et comme son pouvoir rotatoire propre est $[\alpha]$, sa présence dans le tube l, avec la densité δ du système mixte, y produira la déviation $\frac{(n+1)q'\varepsilon'}{q'+q''}\,l\delta\,[\alpha]$. De même, pour la portion de B qui est restée libre, son poids absolu étant $p''-np'$ ou $q''\varepsilon''-nq'\varepsilon'$, sa proportion pondérable dans le système mixte est $\frac{q''\varepsilon''-nq'\varepsilon'}{q'+q''}$; et comme son pouvoir rotatoire propre est $[b]$, elle produira dans le tube l la déviation $\frac{(q''\varepsilon''-nq'\varepsilon')}{q'+q''}\,l\delta\,[b]$. La somme de ces deux déviations partielles

compose la déviation totale. Donc, en représentant celle-ci par V, on aura

$$\frac{\alpha}{l\delta} = \left[(n+1)[\alpha] - n[b]\right]\frac{q'\varepsilon'}{q'+q''} + \frac{[b]\,q''\varepsilon''}{q'+q''},$$

ou, en mettant pour $\frac{q'}{q'+q''}$ et $\frac{q''}{q'+q''}$, leurs valeurs en Q′ et Q″

$$\frac{\alpha}{l\delta} = \left[(n+1)[\alpha] - n[b]\right]\frac{Q'\varepsilon'}{Q'+Q''} + \frac{[b]Q''\varepsilon''}{Q'+Q''}. \qquad (1)$$

Cette équation est complétement analogue à la première des équations (5) de la page 110, et on aurait pu l'en déduire directement. En effet, le problème que nous résolvions alors, est, quant aux déviations observables, absolument le même que nous venons de traiter. Car les liquides dissolvants que nous introduisons de plus ici, étant supposés dépourvus de pouvoir rotatoire, ne font qu'écarter plus ou moins les particules actives combinées ou non combinées, sans avoir d'ailleurs aucune influence sur les déviations résultantes, si ce n'est par les densités et les longueurs des tubes dont on tient compte. Aussi, en supposant δ et l les mêmes dans notre équation actuelle et dans cette première équation (5), elles deviennent absolument identiques. Car le coefficient $\frac{P}{P+E}$, qui exprimait alors la proportion pondérable de la substance P dans le système mixte, se trouve être remplacé par le rapport $\frac{q'\varepsilon'}{q'+q''}$ ou $\frac{Q'\varepsilon'}{Q'+Q''}$ qui exprime absolument la même chose. Et l'autre coefficient $\frac{E}{P+E}$, qui exprimait la proportion pondérable de E dans le système mixte, est rem-

placé ici par le rapport $\frac{q'' \varepsilon''}{q' + q''}$ qui a exactement la même signification. Seulement, la somme des numérateurs $q' \varepsilon' + q'' \varepsilon''$ n'est plus égale ici à la somme $q' + q''$ des dénominateurs, comme elle l'était alors; parce que $q' + q''$ contient ici, non-seulement la somme des poids de substances actives A et B, mais, de plus, le poids total des dissolvants inactifs que l'on a mêlés à ces substances. Il aurait donc suffi d'introduire dans notre ancienne équation (5) ces nouvelles évaluations des proportions pondérables des deux principes mis en présence, telles qu'elles résultent des deux solutions d'où on les tire, pour obtenir directement notre équation actuelle sans aucun calcul. Mais la nouveauté de ces formules peut ne pas faire juger inutile d'y parvenir par des voies différentes, quand il y a, au moins en apparence, quelque dissimilitude dans les conditions des questions chimiques qu'elles sont destinées à résoudre. C'est pourquoi j'ai préféré de traiter ici directement la question spéciale que nous nous proposons, plutôt que d'en faire une déduction de ce qui précédait.

Cette première équation (5) de la page 110 supposait, comme nous le faisions tout à l'heure, que la substance dont le pouvoir rotatoire est $[b]$, était en excès dans le système mixte. Maintenant, si nous voulions supposer au contraire que c'est A qui reste en excès, il faudrait concevoir que le poids du produit formé est $p'' + \frac{p''}{n}$, avec le pouvoir rotatoire $[\alpha]$; tandis que l'excès de A qui reste libre est $p' - \frac{p''}{n}$ avec le pouvoir rotatoire $[a]$, p' et p'' étant d'ailleurs exprimés comme précédemment. Alors, on déterminerait les déviations produites par ces deux éléments dans le système mixte sous la densité actuelle δ, en le supposant observé dans le tube de

la longueur *l*; et l'on arriverait ainsi à une solution absolument pareille à la seconde des équations (5), qui s'applique aux mêmes conditions (*). C'est-à-dire, qu'en conservant les mêmes dénominations dont nous avons fait tout à l'heure usage, nous trouverions, pour ce second cas, où A reste en excès,

$$\frac{\alpha}{l\delta} = [a]\frac{Q'\varepsilon'}{Q'+Q''} + \left[\frac{(n+1)[\alpha]-[a]}{n}\right]\frac{Q''\varepsilon''}{Q'+Q''}, \qquad (2)$$

comme on peut en effet le vérifier.

Les équations précédentes (1) et (2) expriment donc, de même que les équations (5) de la page 110, des relations observables, qui doivent nécessairement se réaliser, si les deux substances A et B se combinent en proportion définie à l'état liquide. Mais elles ont l'avantage d'être plus générales, en ce qu'elles s'appliquent au cas où les deux substances seraient mises en présence dans les dissolvants quelconques qui n'exerceraient pas d'action chimique entre eux, ni sur elles, et qui, en outre, n'auraient pas de pouvoir de rotation. Ceci renferme, comme cas particulier, la supposition de la présence immédiate de A et de B sans dissolvant intermédiaire. Car, pour l'établir, il suffit de faire dans les équations (1) et (2) $\varepsilon' = 1$, et $\varepsilon'' = 1$; ce qui suppose les poids Q', Q'', composés entièrement de la

(*) Il est évident que, dans ce cas, δ exprime la densité *actuelle* du mélange formé, laquelle peut être fort différente de la densité du premier mélange, assujetti à l'équation (1). Cette réflexion s'applique à toutes les autres lettres des deux formules qui expriment des conditions particulières de dosages. Il faut toujours leur attribuer, dans chaque formule, les valeurs numériques qu'elles ont *actuellement*.

substance A ou B à laquelle ils appartiennent; et alors on retombe en effet identiquement sur les équations (5) de la page 110.

Dans l'application spéciale au problème chimique que nous avons choisi pour exemple au commencement de ce paragraphe, la substance B, représentant la potasse, n'exerce pas de pouvoir rotatoire, ce qui rend $[b]$ nul. La substance A, représentant l'acide tartrique, peut être employée, soit à l'état de solution, ce qui donne à ε' une certaine valeur déterminable différente de 1, soit à l'état solide et pure, ce qui donne $\varepsilon = 1$. Mais, pour que les expériences soient physiquement réalisables, il faudra toujours, dans les deux suppositions, se renfermer dans les conditions de l'équation (1) où B est en excès. Car, si A venait à prédominer comme l'équation (2) le suppose, il se formerait un tartrate acide précipitable qui se séparerait à l'état solide, à moins qu'il ne fût en proportion excessivement petite dans la solution, auquel cas son action rotatoire serait d'autant plus difficile à apercevoir expérimentalement. Et, dans le cas même où elle serait sensible, on aurait encore, en opérant ainsi, l'inconvénient de son mélange avec l'action propre de l'acide excédant, laquelle étant spéciale et suivant une autre loi que celle du tartrate, compliquerait considérablement les résultats.

En nous bornant ainsi au cas de l'équation (1) où B est en excès, et y faisant $[b]$ nul, pour l'approprier à l'exemple particulier choisi au commencement de ce paragraphe, cette équation se réduit à

$$\frac{\alpha}{l\delta} = \frac{(n+1)[\alpha]Q'\varepsilon'}{Q'+Q''}, \text{ d'où l'on tire } (n+1)[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}\frac{(Q'+Q'')}{Q'\varepsilon'}.$$

Elle ne fait donc pas connaître alors séparément les quantités inconnues $[\alpha]$ et n, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire de la combinaison et le multiple suivant lequel elle s'opère. Mais elle exige que le produit $(n+1)[\alpha]$ se trouve toujours constant, lorsque l'on calcule sa valeur d'après l'expression précédente, quelle que soit la diversité des proportions et des dosages dont on le déduit. Elle offre donc ainsi un caractère nécessaire, et d'une épreuve facile, pour savoir si la combinaison de A et de B se forme déjà définie à l'état liquide.

En laissant aux équations (1) et (2) leur généralité, dans les cas où l'on en pourra faire usage, leur réalisation expérimentale fera connaître les valeurs séparées des quatre coefficients inconnus $(n+1)[\alpha]-n[b]$, $[b]$, $[\alpha]$, $\frac{(n+1)[\alpha]-[a]}{n}$; et de là on tirera ensuite séparément $[a]$, $[b]$, $[\alpha]$, n; c'est-à-dire les pouvoirs rotatoires propres des substances A et B, celui de la combinaison définie qui se forme dans l'état liquide, et enfin le multiple suivant lequel elle s'opère. Il est facile de voir que les deux équations se construiront encore ici par des lignes droites, comme leurs analogues (5) de la page 110.

Et, de même encore, on peut tirer de ces deux équations une épreuve expérimentale aussi simple que les autres nous l'avaient fournie page 113 et suivantes. C'est-à-dire, ayant formé deux systèmes mixtes où l'une des substances B, par exemple, soit en excès, en sorte que ces deux systèmes satisfassent à l'équation (1), si on les mêle ensemble en proportion quelconque, il ne devra pas s'opérer entre eux de

réaction chimique, dans le cas où la combinaison formée serait définie dès l'état de liquidité. Appelons nos deux systèmes S_1, S_2, et accentuons d'une manière analogue les données expérimentales qui leur correspondent. Puisque dans l'un et l'autre la substance B est supposée en excès, on aura, en supposant toujours les observations faites dans le même tube l,

pour le système S_1,

$$\frac{\alpha_1}{l\delta_1}=\Big[(n+1)[\alpha]-n[b]\Big]\frac{q_1'\varepsilon_1'}{q_1'+q_1''}+\frac{[b]\,q_1''\varepsilon_1''}{q_1'+q_1''};\qquad q_1'+q_1''=V\delta_1,$$

pour le système S_2,

$$\frac{\alpha_2}{l\delta_2}=\Big[(n+1)[\alpha]-n[b]\Big]\frac{q_2'\varepsilon_2'}{q_2'+q_2''}+\frac{[b]\,q_2''\varepsilon_2''}{q_2'+q_2''};\qquad q_2'+q_2''=V\delta_2.$$

On prend du premier système un poids Q_1''', du second un poids Q_2''', et on les mêle. Ils ne réagissent point l'un sur l'autre, puisque la même substance B est en excès dans tous les deux et que l'on suppose la combinaison définie. Alors, quand on remplit le tube l avec le mélange ainsi formé, il y entre du premier système un poids q_1''', du second un poids q_2''', de sorte que si δ_3''' est la densité observable du système mixte, on a évidemment

$$q_1'''+q_2'''=V\delta_3,\qquad \frac{q_2'''}{q_1'''}=\frac{Q_2'''}{Q_1'''},$$

$$\text{d'où l'on tire } q_1'''=V\frac{\delta_3\,Q_1'''}{Q_1+Q_2'''};\qquad q_2'''=V\frac{\delta_3\,Q_2'''}{Q_1'''+Q}.$$

Or le système S_1 étant observé dans le tube l produisait la déviation α_1 pour le poids $q_1'+q_1''$. Donc si on l'observe *dans ce même tube* avec le poids q_1''', n'importe sous quelle densité, il y produira une déviation proportionnelle $\alpha_1 \frac{q_1'''}{q_1'+q_1''}$, puisque le diamètre du tube ne change pas. De même le système S_2, observé aussi dans ce tube avec le poids q_2''', y produira la déviation $\alpha_2 \frac{q_2'''}{q_2'+q_2''}$. Maintenant, les poids q_1''' et q_2''' étant supposés sans réaction chimique l'un sur l'autre, leurs pouvoirs propres se maintiendront constants quand on les mêlera; et ainsi, lorsqu'ils agiront ensemble dans le tube l, ils y produiront une déviation totale α_3 égale à la somme des précédentes, c'est-à-dire exprimée par

$$\frac{\alpha_1 q_1'''}{q_1'+q_1''} + \frac{\alpha_2 q_2'''}{q_2'+q_2''};$$

de sorte qu'en l'observant on devra trouver

$$\alpha_3 = \frac{\alpha_1 q_1'''}{q_1'+q_1''} + \frac{\alpha_2 q_2'''}{q_2'+q_2'''}.$$

Mettons dans le second membre, au lieu de q_1''', q_2''', $q_1'+q_1''$, $q_2'+q_2''$, leurs valeurs en V, V disparaît, et il reste

$$\alpha_3 = \alpha_1 \frac{\delta_3}{\delta_1} \frac{Q_1'''}{Q_1'''+Q_2'''} + \alpha_2 \frac{\delta_3}{\delta_2} \frac{Q_2'''}{Q_1'''+Q_2'''}. \qquad (3)$$

Cette relation, entièrement composée de quantités obser-

vables, offre donc un résultat nécessaire des combinaisons définies qu'il est facile de vérifier expérimentalement dans chaque proposé; et si elle n'est pas satisfaite, on sera sûr que la combinaison n'est pas définie dans ses proportions à l'état de liquidité, de sorte que les deux systèmes S_1, S_2, qui contiennent le même principe en excès, réagissent l'un sur l'autre quand on les mêle.

Cette relation est évidemment analogue, ou plutôt identique avec l'équation (6) que nous avions obtenue dans le premier paragraphe page 117. Et aussi l'on aurait pu, comme nous l'avons fait alors, y parvenir encore d'une autre manière, en cherchant quels sont les poids des deux substances A et B qui existent, combinés ou non, dans les deux systèmes S_1, S_2 que l'on mêle, et supposant que ces poids sont mis immédiatement en présence dans un même milieu inactif, sous la densité δ_3, avec la condition que la substance B reste en excès.

En effet, cherchons d'abord les quantités de chaque substance qui proviennent du système S_1. Ce système, dans le poids $q_1'+q_1''$, contient un poids q_1' de la solution A, et un poids q_1'' de la solution B. Donc, avec le poids q_1''', il contiendra proportionnellement des poids de chaque solution, exprimés respectivement par $\frac{q_1''' \cdot q_1'}{q_1'+q_1''}$; $\frac{q_1''' q_1''}{q_1'+q_1''}$. Maintenant, la proportion pondérable de la substance A dans la première solution, est ε'; celle de B, dans la seconde solution, est ε''. Donc, en multipliant les expressions précédentes par ces rapports, les produits $\frac{q_1''' q_1' \varepsilon_1'}{q_1'+q_1''}$, $\frac{q_1''' q_1'' \varepsilon_1''}{q_1'+q_1''}$ exprimeront les poids absolus des substances A et B qui entrent dans q_1'''. Opérant de même sur

le système S_2, on aura les composants analogues de q_2'''; et ces résultats réunis composeront les poids absolus de A et de B qui entrent dans le système mixte, sous le poids total $q_1''' + q_2'''$. Ce sera évidemment

$$\text{pour la substance A}\ldots\ \frac{q_1''' q_1' \varepsilon_1'}{q_1' + q_1''} + \frac{q_2''' q_2' \varepsilon_2'}{q_2' + q_2''} \text{ ou } p_1',$$

$$\text{pour la substance E}\ldots\ \frac{q_1''' q_1'' \varepsilon_1''}{q_1' + q_1''} + \frac{q_2''' q_2'' \varepsilon_2''}{q_2' + q_2''} \text{ ou } p_1''.$$

Lorsque l'on met ces quantités en présence dans le dissolvant commun, on suppose que la combinaison s'opère en proportion définie sous le multiple n, et que B reste en excès. Donc p_1'' est censé se séparer en deux portions, np_1' et $p_1'' - np_1'$, dont la première se combine fixement avec p_1' en formant le produit $(n + 1)p_1'$ doué du pouvoir rotatoire $[\alpha]$, tandis que le reste $p_1'' - np_1'$ demeure libre avec son pouvoir rotatoire naturel $[b]$. L'affinité des principes en présence se trouvant satisfaite après le partage, il n'y a plus qu'à ajouter les déviations individuellement opérées par les deux groupes actifs du système total. Or, le pòids de ce système étant $q_1''' + q_2'''$, à cause des milieux inactifs qui en font partie, lorsqu'on l'observera dans le tube l, sous sa densité résultante actuelle δ_3, les déviations produites seront $\frac{(n+1)[\alpha]p_1'}{q_1''' + q_2'''} l \delta_3$, pour la combinaison formée, et $\frac{[b](p_1'' - np_1')}{q_1''' + q_2'''} l \delta_3$, pour la portion de B qui reste libre. Ainsi, en les ajoutant, on aura la déviation observable α_3, dont l'expression, divisée par l, sera

$$\frac{\alpha_3}{l} = \Big[(n+1)[\alpha] - n[b]\Big]\frac{p_1'}{q_1'''+q_2'''}\cdot\delta_3 + \frac{[b]\,p_1''}{q_1'''+q_2'''}\cdot\delta_3.$$

Mettons pour p_1', p_1'' leurs valeurs ci-dessus trouvées, et rassemblons les termes qui proviennent d'un même système S_1, S_2, nous aurons,

$$\frac{\alpha_3}{l} = \left[\Big((n+1)[\alpha] - n[b]\Big)\frac{q_1'\,\varepsilon_1'}{q_1'+q_1''} + \frac{[b]\,q_1''\,\varepsilon''}{q_1'+q_1''}\right]\frac{q_1'''\,\delta_3}{q_1'''+q_2'''}$$
$$+\left[\Big((n+1)[\alpha] - n[b]\Big)\frac{q_2'\,\varepsilon_2'}{q_2'+q_2''} + \frac{[b]\,q_2'\,\varepsilon_2''}{q_2'+q_2''}\right]\frac{q_2'''\,\delta_3}{q_1'''+q_2'''}.$$

Or, d'après la définition des systèmes partiels S_1, S_2, exprimée par les conditions analytiques auxquelles nous les avons assujettis, les termes qui dépendent ici de chacun d'eux sont respectivement égaux à $\frac{\alpha_1}{l\delta_1}$, et $\frac{\alpha_2}{l\delta_2}$. En les remplaçant par ces valeurs, l disparaît, et il reste

$$\alpha_3 = \alpha_1\,\frac{\delta_3}{\delta_1}\,\frac{q_1'''}{q_1'''+q_2'''} + \alpha_2\,\frac{\delta_3}{\delta_2}\,\frac{q_2'''}{q_1'''+q_2'''}.$$

q_1''' et q_2''' sont les poids respectifs des systèmes S_1, S_2, qui remplissent le tube l. Or, pour former le système mixte, ces systèmes ont été mêlés dans le rapport de Q_1''' à Q_2'''; on a donc, comme précédemment, page 274,

$$\frac{q_2'''}{q_1''} = \frac{Q_2'''}{Q_1'''},$$

et par suite

$$\frac{q_1''' + q_2'''}{q_1'''} = \frac{Q_1'''}{Q_1''' + Q_2'''}, \qquad \frac{q_2'''}{q_1''' + q^{2'''}} = \frac{Q_2'''}{Q_1''' + Q_2'''};$$

substituant dans l'équation précédente, il vient enfin

$$\alpha_3 = \alpha_1 \frac{\delta_3}{\delta_1} \frac{Q_1'''}{Q_1''' + Q_2'''} + \alpha_2 \frac{\delta_3}{\delta_2} \frac{Q_2'''}{Q_1''' + Q_2'''},$$

équation identique avec celle que nous avions obtenue par une voie plus abrégée, dans la page 275.

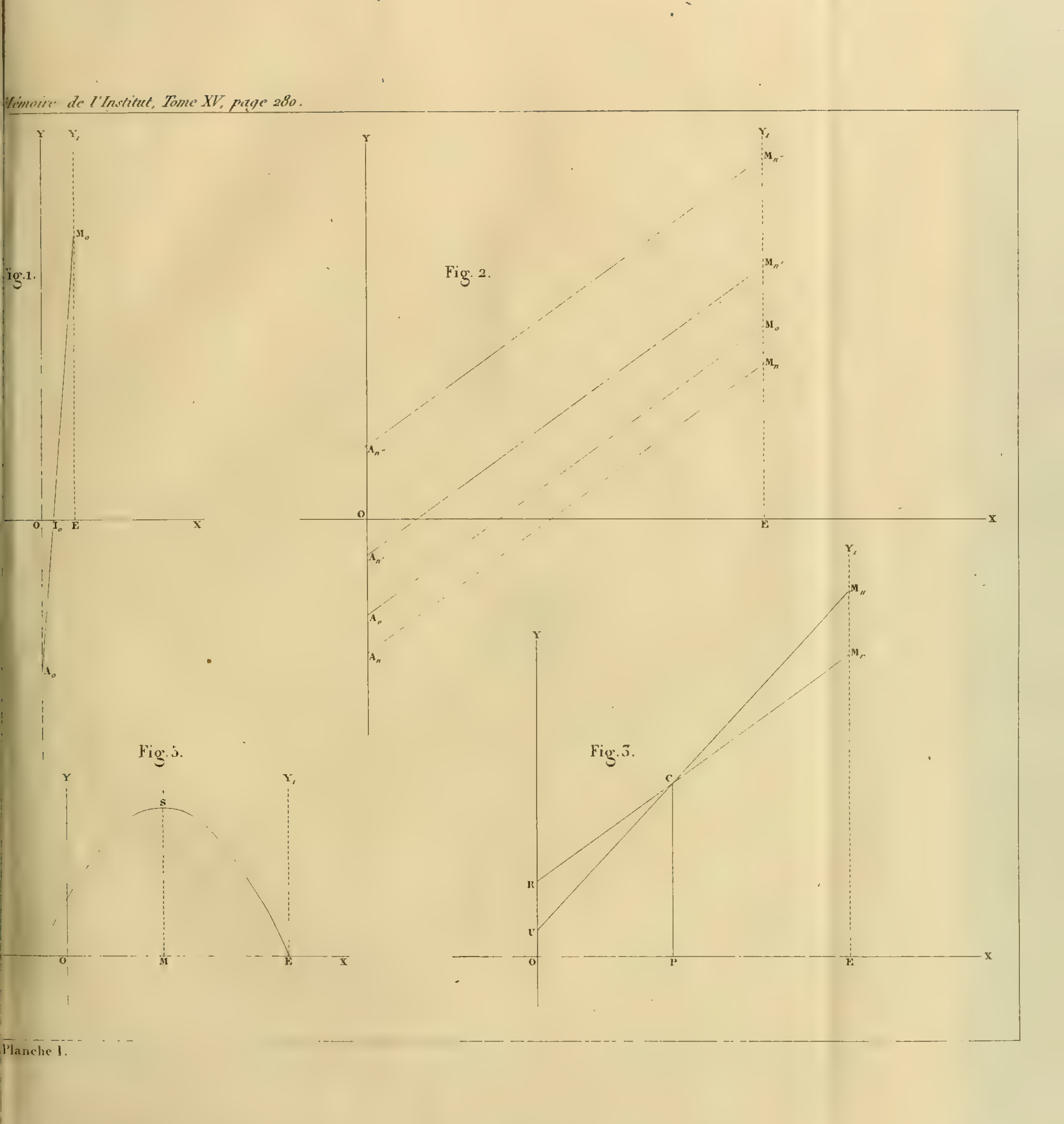

Fig. 1.
Y
Y,
M₀
O
I₀
E
X
A₀
Fig. 2.
Y
Y,
Mn''
Mn'
M₀
Mn
An''
O
E
X
An'
A₀
An
Fig. 3.
Y
Y,
M''
M'
C
R
U
O
P
E
X
Fig. 5.
Y
S
Y,
O
M
E
X

Planche I.



Mémoire de l'I

Planche III.

sculp'

Fig. 4.

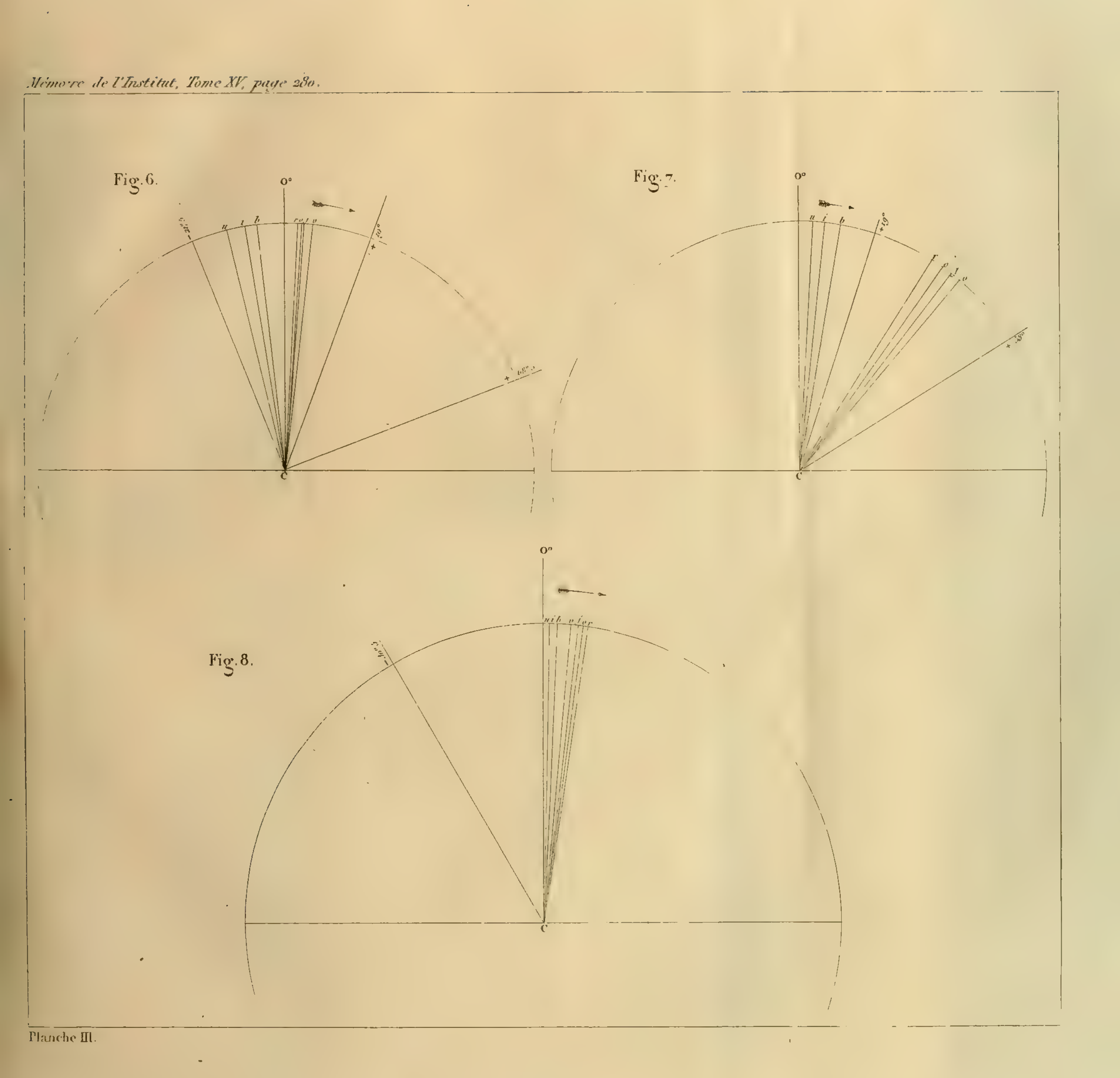
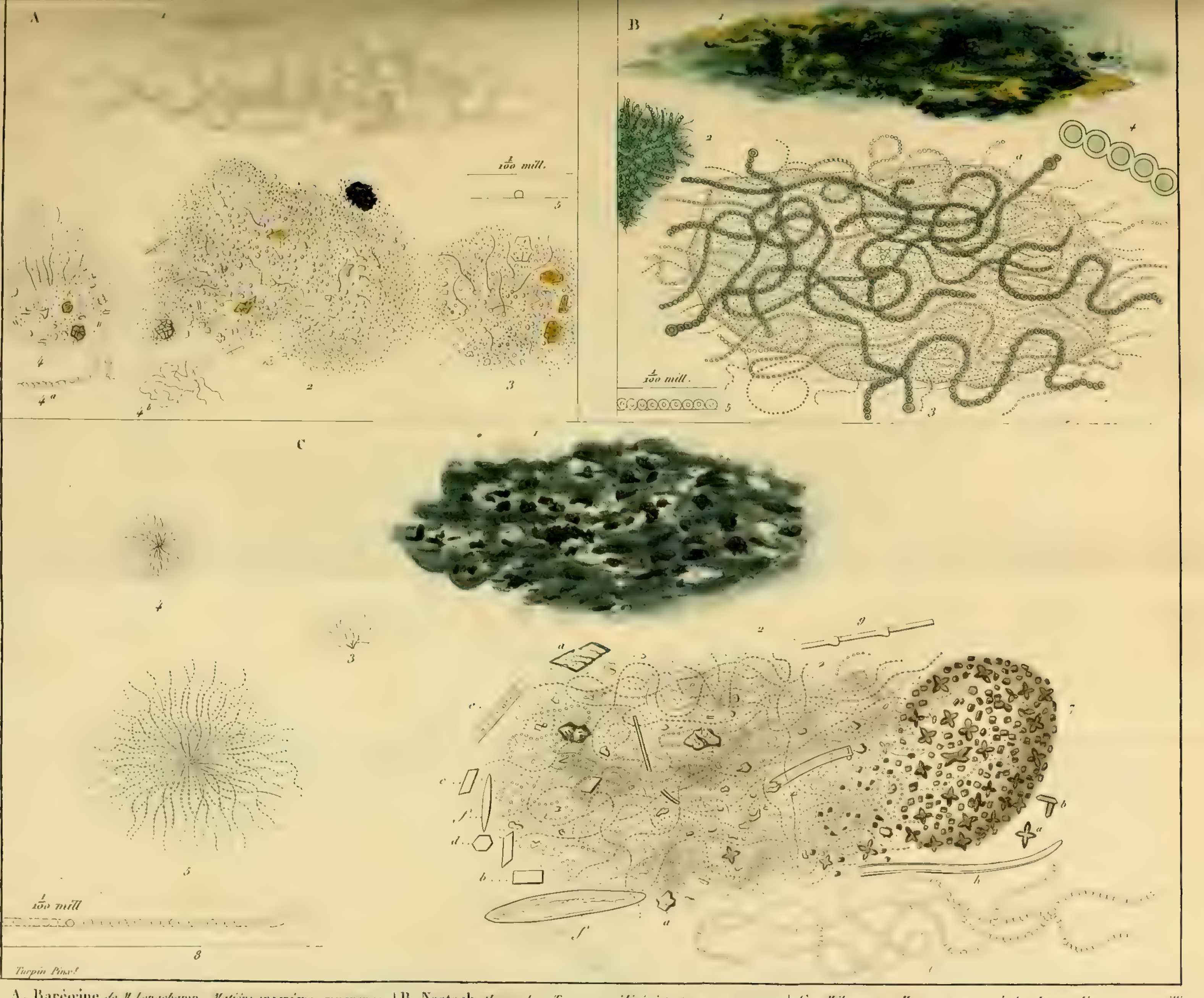


Planche III.


NATURAL HISTORY



A. Barégine de M. Longchamp. Matière organique, muqueuse, azotée. Chaos. Eaux thermales de Baréges.

B. Nostoch thermalis, Turp. considéré à tort, comme étant la Barégine de M. Longchamp. Eaux thermales de Néris.

C. Mélange ou Magma, composé de choses diverses, recueilli dans les eaux thermales, sulfureuses de Baréges.


NATURAL HIST

BIFORINES.

Organes bivésiculaires et cristallifères qui se développent entre les Vésicules du tissu cellulaire des feuilles des diverses espèces du genre Caladium.

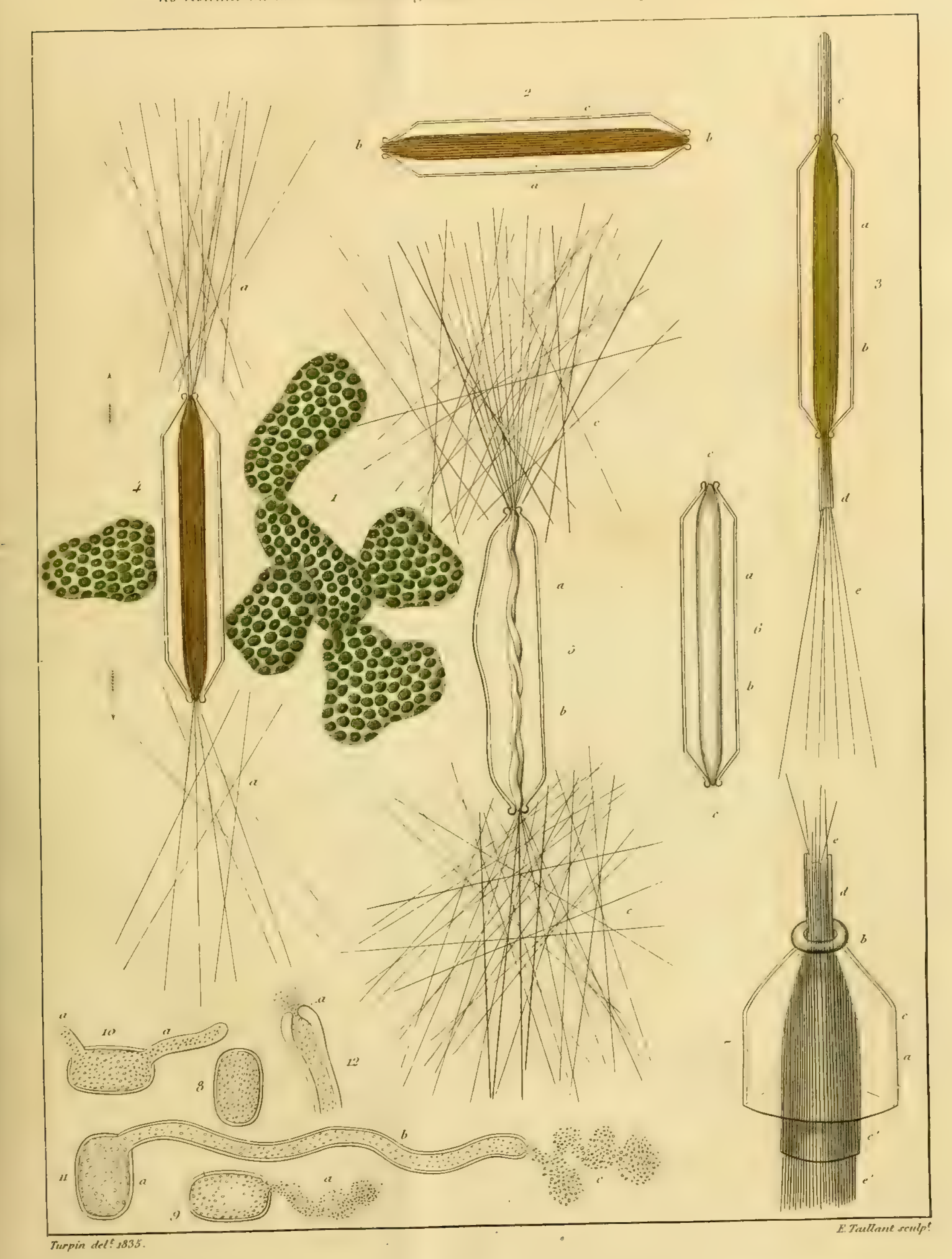


Fig. 8, 9, 10, 11 et 12 Vésicules polliniques de la Balsamine des jardins (Impatiens balsamina *Linn.*) *en divers états. Grand. nat. des Vésicules, dans le sens de leur longueur, 1/30 de Mill.*



MÉMOIRE

SUR

L'ENDOSMOSE DES ACIDES.

PAR M. DUTROCHET.

Lu à l'Académie des Sciences le 19 octobre 1835.

LORSQUE je fis mes premières expériences sur l'endosmose, expériences publiées en 1826 (1), je vis et j'annonçai que, dans ce phénomène, les acides offraient un mode d'action opposé à celui que présentaient les alcalis. La solution aqueuse de l'un quelconque de ces derniers étant séparée de l'eau pure par une membrane animale, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers la solution alcaline; il me parut que l'inverse avait lieu en employant un acide en remplacement de l'alcali. Je revins sur cette assertion trop absolue en 1828 (2): je n'avais pas essayé l'action de beaucoup d'acides; en étendant mes recherches, je vis que le vinaigre et les acides nitrique et hydrochlorique, étant séparés de l'eau par un mor-

(1) *L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé*, etc.

(2) *Nouvelles recherches sur l'endosmose*, etc.

ceau de vessie, le courant d'endosmose était dirigé de l'eau vers l'acide. Quant aux acides sulfurique et hydrosulfurique, il me parut qu'ils étaient complétement incapables de produire l'endosmose; je leur donnai en conséquence la qualification de liquides *inactifs* par rapport à l'endosmose. Ce langage métaphorique, introduit dans l'énoncé d'une théorie physique, annonçait suffisamment que la véritable théorie de ces phénomènes était encore loin d'être connue : il fallait de nouvelles recherches tant pour établir la certitude des faits observés que pour les coordonner en théorie véritablement physique; cependant j'ai négligé longtemps de m'en occuper. Les recherches récentes que je vais exposer ici, révèleront une série de faits nouveaux fort importants sur la voie desquels je m'étais trouvé il y a six ans, et qui m'avaient échappé. Avant d'exposer ces nouvelles observations sur l'endosmose, je crois qu'il est nécessaire que j'entre dans quelques explications sur le sens que j'attache à ce mot *endosmose,* car il me paraît que ce sens n'a pas toujours été bien compris. Je commence par reproduire la définition que j'ai donnée précédemment de ce phénomène.

Lorsque deux liquides miscibles et hétérogènes sont séparés par une cloison à pores capillaires, ces deux liquides marchent l'un vers l'autre avec inégalité, au travers des canaux capillaires de la cloison séparatrice; il résulte de cette inégalité de marche que l'un des deux liquides reçoit de son voisin plus qu'il ne lui donne, en sorte que son volume augmente sans cesse aux dépens du volume de ce liquide voisin. Il y a donc ici un courant fort et un contre-courant faible. J'ai donné le nom de *courant d'endosmose* au courant fort, et le nom

de *courant d'exosmose* au contre-courant faible (1). L'*endosmose* n'est donc, dans ma manière de voir, que l'existence, au travers d'un corps poreux, d'un courant de fluide plus fort que le contre-courant qui lui est opposé, et produisant ainsi une accumulation de fluide à l'un des côtés de la cloison poreuse, côté qui est celui vers lequel marche le courant le plus fort. Cette accumulation de fluide produit nécessairement un effet dynamique; elle devient une force qui avait besoin d'être désignée par un nom spécial, afin d'éviter les circonlocutions qui nuisent à la rapidité et à la clarté des idées. Ce nom

---

(1) J'ai dit ailleurs et je répète ici, qu'il ne faut avoir aucun égard à la signification étymologique de ces expressions mal choisies, *endosmose* et *exosmose*, expressions que je ne conserve que parce qu'elles sont actuellement adoptées, et qu'ainsi il y aurait de l'inconvénient à les changer. Ces expressions n'entraînent point du tout les idées d'*entrée* et de *sortie* que leur étymologie semble indiquer : ainsi le courant d'*endosmose* ou le *courant fort* peut être dirigé tantôt du dehors d'un endosmomètre vers sa cavité, tantôt de cette même cavité vers le dehors. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du dehors vers le dedans de l'endosmomètre, le liquide contenu dans ce dernier monte graduellement dans le tube au-dessus du niveau du liquide extérieur. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du dedans de l'endosmomètre vers le dehors, le liquide contenu dans cet instrument s'abaisse graduellement dans le tube au-dessous du niveau du liquide extérieur, dans lequel le tube aura été enfoncé jusqu'à l'endroit où le liquide intérieur aura été artificiellement élevé. On voit ainsi qu'il y a deux manières opposées de faire ces expériences d'endosmose; suivant la position que l'on donne aux deux liquides que sépare la cloison perméable, on fait monter le liquide contenu dans l'endosmomètre au-dessus du niveau du liquide extérieur, ou on le fait descendre au-dessous de ce même niveau. Il est bon, dans beaucoup d'expériences, d'essayer successivement ces deux manières d'observer l'endosmose.

est celui du courant qui produit l'accumulation du fluide, c'est le nom d'*endosmose*. Ce mot n'exprime donc point la *cause* du courant fort, il n'en exprime que l'*existence*, et l'effet dynamique subséquent qui en résulte. Ainsi, toutes les fois que deux fluides séparés par une cloison poreuse affecteront l'un vers l'autre un courant fort et un contre-courant faible au travers des conduits capillaires de cette cloison poreuse, il y aura *endosmose* et par conséquent développement d'une force impulsive au côté vers lequel marche le *courant fort*. On détermine par l'observation les proportions respectives des deux courants antagonistes; on apprend quelles sont les conditions auxquelles est attachée l'inégalité variable de leur marche, mais la cause générale de cette inégalité ne nous est point encore connue. Ainsi, par exemple, on sait que l'inégalité de la densité des liquides n'est point en rapport constant avec le degré de l'endosmose qu'ils opèrent. C'est ordinairement du côté du liquide le plus dense qu'est dirigé le *courant fort* ou le courant d'endosmose; mais cela n'a pas toujours lieu : en effet, l'alcool et l'éther, quoique bien moins denses que l'eau, dont ils sont séparés par une membrane, reçoivent d'elle le courant d'endosmose, comme le feraient des liquides dont la densité est considérable. L'alcool et l'éther s'élèvent moins que l'eau dans les tubes capillaires; ces liquides ont cela de commun avec les liquides plus denses que l'eau. Des expériences nombreuses m'ayant fait voir que l'endosmose avait lieu du côté du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires, je fus conduit à considérer l'ascension capillaire comme déterminant par son degré, la direction du courant d'endosmose. Des mesures exactes et comparatives prises à cet égard confirmèrent ce premier aperçu, et semblèrent prouver définitivement que

l'endosmose est en raison de la différence de l'ascension capillaire des deux liquides séparés par une cloison mince, et qui est perméable pour ces deux liquides. Ce fut donc à cette théorie que je me fixai en 1831 (1) : elle était l'expression exacte de tous les faits d'endosmose qui m'étaient connus. Dans cette théorie, la capillarité n'est point considérée comme la *cause* de l'endosmose, elle n'en est que le *moyen* ou l'*instrument*. La *cause* de ce phénomène me parut être l'attraction réciproque des deux liquides, ou leur tendance à la mixtion. L'action capillaire des canaux de la cloison séparatrice me parut être la force régulatrice qui présidait à la marche inégale de ces deux liquides l'un vers l'autre. Cependant l'analyse mathématique s'empara de ce phénomène et tenta de l'expliquer. Un illustre académicien en France et un mathématicien anglais, M. Power, donnèrent, chacun à leur manière, l'explication analytique du phénomène de l'endosmose considéré comme ayant sa cause dans l'action capillaire. Dans ces deux explications mathématiques, le phénomène du contre-courant d'exosmose est mis de côté, ou considéré simplement comme n'ayant qu'une existence accidentelle; or, ceci est tout à fait contraire à l'observation, qui nous montre toujours l'existence simultanée des deux courants antagonistes d'endosmose et d'exosmose. M.W. Edwards a le premier émis l'idée que l'endosmose est le simple effet de la *viscosité* de l'un des deux liquides que sépare une cloison poreuse; c'est, selon lui, cette *viscosité* qui empêche la perméation du liquide supérieur au travers de la cloison séparatrice, tandis que le liquide

---

(1) *Annales de physique et de chimie*, tom. XLIX, p. 411.

inférieur, peu ou point visqueux, filtre avec facilité au travers de cette cloison, et va se mêler avec le liquide supérieur, dont il augmente ainsi le volume. Cette opinion, adoptée par plusieurs physiciens, mérite un sérieux examen.

En dissolvant un même poids de gomme arabique et de sucre dans un même poids d'eau, on a deux solutions dont la viscosité n'est point la même; l'eau gommée est sensiblement plus visqueuse que l'eau sucrée. Or, si l'on sépare ces deux liquides par un morceau de vessie, le courant d'endosmose sera dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée, c'est-à-dire que ce sera le liquide le plus visqueux, ou l'eau gommée, qui traversera la membrane avec le plus de facilité, ou en plus grande quantité; bien plus, le même phénomène aura lieu en mettant dans le même poids d'eau une quantité de gomme double de celle du sucre. Ainsi, j'ai expérimenté qu'une solution de deux parties de gomme arabique dans trente-deux parties d'eau (densité 1,023), et une solution d'une partie de sucre dans le même poids d'eau (densité 1,014), étant séparées par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est encore dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée. Ces faits prouvent bien évidemment que le courant d'endosmose n'est point toujours dirigé du liquide le moins visqueux vers le liquide le plus visqueux. Ce n'est donc pas l'inégalité de la *viscosité* de ces deux liquides qui est ici la cause de l'inégalité de leur perméation au travers de la cloison poreuse qui les sépare. Afin d'établir ces faits d'une manière irréfragable, j'ai dû mesurer exactement la viscosité comparative de l'eau gommée et de l'eau sucrée qui ont servi aux expériences dont je viens de parler. Cette mesure comparative de la viscosité des liquides s'opère en observant le temps que chacun d'eux, à volume

égal, met à s'écouler par un tube capillaire de verre et par une température semblable. J'ai donc soumis à cette épreuve comparative 1° l'eau pure; 2° la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau; 3° la solution d'une partie de gomme arabique dans 32 parties d'eau; 4° enfin la solution de deux parties de gomme arabique dans 32 parties d'eau. Par une température de 7 degrés centésimaux, quinze centilitres d'eau pure s'écoulèrent par un canal capillaire de verre en 157 secondes; quinze centilitres de la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau, s'écoulèrent en 159 secondes 1/2; quinze centilitres de la solution d'une partie de gomme dans 32 parties d'eau, s'écoulèrent en 262 secondes 1/2; enfin, quinze centilitres de la solution de deux parties de gomme dans 32 parties d'eau, s'écoulèrent en 326 secondes.

On voit, par ces expériences, que la viscosité de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau (densité 1,014), est très-peu supérieure à la viscosité de l'eau pure; que la viscosité de l'eau gommée qui contient une partie de gomme sur 32 parties d'eau, est bien supérieure à la viscosité de l'eau sucrée ci-dessus; on voit enfin que l'eau gommée qui contient deux parties de gomme sur 32 parties d'eau (densité 1,023), possède une viscosité deux fois plus forte que celle de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau.

Il semble qu'on ne puisse rien ajouter à ces preuves, qui démontrent que l'endosmose ne dépend point de la viscosité des liquides; cependant j'offrirai encore ici une nouvelle preuve de cette vérité. Le fait très-singulier que je vais faire connaître, prouvera en même temps que les cloisons sépara-

trices de diverses natures exercent une influence spéciale sur le sens dans lequel s'opère l'endosmose.

On sait qu'en séparant l'eau de l'alcool par une membrane animale ou végétale organisée, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool. J'ai établi une cloison séparatrice entre ces deux liquides avec du *taffetas gommé*, enduit, comme on sait, de caoutchouc; ce qui équivalait à une membrane mince de caoutchouc pur. Pendant les trente-six premières heures de l'expérience, j'ai observé un courant d'endosmose extrêmement lent, dirigé de l'alcool vers l'eau. Après ce temps, l'endosmose, dirigée toujours de même, est devenue très-rapide. J'attribue cet accroissement de la vitesse de l'endosmose à ce que le caoutchouc, altéré par l'action de l'alcool, était devenu plus facilement perméable. Toujours est-il certain que, dans cette expérience, on voit le courant d'endosmose dirigé de l'alcool vers l'eau, au lieu d'être dirigé de l'eau vers l'alcool, ainsi que cela a toujours lieu lorsque la cloison qui sépare l'alcool de l'eau est formée par un tissu organique animal ou végétal. On voit ici, d'une manière manifeste, l'influence qu'exerce la cloison séparatrice sur la direction du courant d'endosmose. Cela prouve en même temps que la différence de viscosité des deux liquides ne joue aucun rôle dans la production de ce phénomène. Je ferai observer que le courant d'endosmose qui porte l'alcool vers l'eau en traversant la cloison de caoutchouc, est accompagné par un contre-courant d'exosmose qui porte l'eau vers l'alcool, en traversant de même la cloison. Je me suis assuré, en effet, que, dans cette expérience, l'alcool avait reçu de l'eau; cependant on sait que le caoutchouc n'est point per-

méable à l'eau. Cela prouve que ce dernier liquide n'avait pu traverser la cloison de caoutchouc qu'en se mêlant avec l'alcool qui occupait les interstices moléculaires de cette substance. Une fois introduit dans ces interstices, l'alcool attire l'eau par affinité de mixtion, et l'introduit ainsi dans la substance du caoutchouc, qui ne donne aucun accès à l'eau lorsqu'elle se présente seule. Ainsi, c'est à l'état de mixtion dans les canaux capillaires de la cloison séparatrice que les deux liquides opposés marchent l'un vers l'autre par une progression croisée et inégale. C'est par un moyen fort simple que je me suis assuré que l'alcool qui avait servi à cette expérience avait acquis de l'eau : j'y ai mis le feu, et il est resté une quantité notable d'eau pour résidu de la combustion, tandis qu'il n'en est point resté du tout après la combustion de l'alcool semblable à celui qui avait servi à l'expérience. Après avoir bien prouvé que le phénomène de l'endosmose ne dépend point de la différence de la *viscosité* des liquides, j'aborde l'examen de la théorie que j'ai précédemment établie, théorie d'après laquelle le courant d'endosmose serait constamment dirigé, du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires, vers celui dont l'ascension capillaire est moindre. C'était effectivement ce qui s'était constamment présenté à mon observation; mais des faits nouveaux et très-singuliers m'ont fait voir que j'avais tort d'admettre cette théorie comme générale

J'ai dit plus haut dans quelle incertitude j'étais relativement à l'anomalie que me présentaient les acides soumis aux expériences d'endosmose. J'avais toujours placé les acides au-dessus de l'eau, dont ils étaient séparés par une membrane animale. Certains acides, tels que l'acide hydrochlorique, à

des degrés très-divers de densité, et l'acide nitrique seulement à des degrés assez élevés de densité, m'avaient offert l'endosmose, dont le courant était dirigé de l'eau inférieure vers l'acide supérieur, en sorte que l'acide s'élevait graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'avais vu, au contraire, l'acide sulfurique assez étendu d'eau et l'acide hydrosulfurique, placés dans les mêmes circonstances que les acides ci-dessus, descendre toujours et graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'en conclus que ces acides ne produisaient point d'endosmose, et qu'ils filtraient mécaniquement, par l'effet de leur pesanteur, vers l'eau qui leur était inférieure et dont ils étaient séparés par un morceau de vessie. J'avais expérimenté que les acides sulfurique et hydrosulfurique, ajoutés à de l'eau gommée, lui enlevaient la propriété d'opérer l'endosmose; cette eau gommée descendait alors dans le tube de l'endosmomètre, au lieu d'y opérer un mouvement ascensionnel, comme à son ordinaire. C'est ce qui me fit dire métaphoriquement que les acides sulfurique et hydrosulfurique étaient *ennemis de l'endosmose*. Des recherches reprises sur cet objet m'ont enfin éclairé sur la marche de ces phénomènes. Ce fut l'acide oxalique qui fit briller à mes yeux la première lueur à cet égard. Ayant mis dans un endosmomètre fermé par un morceau de vessie, une solution d'acide oxalique, et ayant plongé le réservoir de l'instrument dans l'eau, je fus surpris de voir que le liquide acide s'abaissait rapidement dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau inférieure, en filtrant au travers de la membrane animale séparatrice. J'eus alors l'idée de faire une disposition inverse des deux liquides ; je mis de l'eau dans l'endosmomètre, et je plongeai son réservoir dans la solution d'acide oxalique. Je

vis alors avec étonnement l'eau monter rapidement dans le tube de l'instrument, en sorte que, contrairement à tout ce que j'avais observé jusqu'alors, le courant d'endosmose était dirigé de l'acide vers l'eau. Voici le détail de cette expérience : Ayant mis de l'eau de pluie dans le réservoir de l'endosmomètre, je plongeai ce réservoir, fermé par un morceau de vessie, dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé, sur 100 de solution); la température était à + 25 degrés centésimaux. L'ascension de l'eau dans le tube de l'endosmomètre a duré pendant trois jours en diminuant graduellement de vitesse. Cette ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre, dans lequel je trouvai de l'eau chargée d'acide oxalique. L'acide extérieur était réduit à la densité 1,033. Ainsi, en même temps que l'acide inférieur avait pénétré dans l'eau par endosmose, l'eau supérieure avait pénétré dans l'acide par exosmose, et en avait diminué la densité; mais la perméation de l'eau avait été moins considérable que celle de l'acide, en sorte que l'eau supérieure, augmentée de volume, s'était élevée dans le tube de l'endosmomètre. Ainsi, nous voyons encore ici bien évidemment l'existence des deux courants opposés et inégaux. Ayant remis de l'eau de pluie dans l'endosmomètre, je plongeai son réservoir dans l'acide oxalique ci-dessus mentionné, dont la densité était devenue 1,033. Au bout de deux jours, l'ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre, qui se trouva contenir, comme précédemment, de l'eau chargée d'acide oxalique; la densité de l'acide extérieur était devenue 1,025. Je remis dans ce même acide l'endosmomètre que j'avais de nouveau rempli d'eau de pluie. L'endosmose eut lieu, mais avec

moins de vitesse que précédemment. Ayant interrompu l'expérience au bout de vingt-quatre heures, je trouvai la densité de l'acide extérieur réduite à 1,023; l'eau intérieure contenait de l'acide, comme à l'ordinaire. Je réduisis à 1,01 la densité de l'acide oxalique extérieur, et l'eau placée dans l'endosmomètre me donna encore une endosmose assez énergique. Je réduisis la densité de cet acide à 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution), et l'endosmose fut encore très-remarquable.

Dans ces expériences, j'ai vu que l'endosmose était d'autant plus rapide que l'acide oxalique extérieur était plus dense, en sorte que la facilité de perméation de cet acide au travers d'une membrane animale croît avec la densité de sa solution aqueuse. Ainsi, nous voyons dans cette expérience un liquide plus dense que l'eau et moins ascendant qu'elle dans les tubes capillaires, lequel cependant forme le courant d'endosmose ou le *courant fort*, tandis que l'eau qui lui est opposée forme le contre-courant d'exosmose ou le *contre-courant faible*. Ceci est contraire à tout ce que j'avais observé précédemment. La théorie que j'avais basée sur la différence de l'ascension capillaire des deux liquides opposés se trouve donc infirmée, ou du moins elle n'est plus d'une application générale. Quelle peut être la cause de ce nouveau phénomène? Les membranes animales livreraient-elles plus facilement passage à une solution d'acide oxalique qu'à l'eau au travers de leur tissu? C'est ce que j'ai recherché par les expériences suivantes.

La filtration d'un liquide par l'effet de la pesanteur au travers d'une lame poreuse dont les canaux capillaires sont très-petits, n'est facilement appréciable que lorsque la face

inférieure de cette lame poreuse est baignée par ce même liquide. Ce n'est que de cette manière qu'on peut apprécier la filtration des liquides au travers d'une membrane animale dont le tissu est serré, telle, par exemple, qu'un morceau de vessie. Il est nécessaire que la face inférieure de la membrane soit baignée par le même liquide que celui qui repose sur la face supérieure, afin qu'aucune cause étrangère ne modifie sa filtration. Nous savons, en effet, que l'hétérogénéité des deux liquides, en produisant l'endosmose, dénaturerait complétement les effets de la simple filtration. Si donc je veux éprouver la filtration de l'eau au travers d'une membrane, j'adapte cette membrane au réservoir d'un endosmomètre que je remplis d'eau, laquelle s'élève à une certaine hauteur dans le tube de l'instrument. J'applique ensuite la face inférieure de cette membrane sur la surface de l'eau contenue dans un vase inférieur. L'eau contenue dans l'endosmomètre filtre au travers de la membrane et se déverse dans l'eau du vase inférieur ; la quantité de cette filtration dans un temps donné est marquée par l'abaissement de l'eau dans le tube gradué de l'instrument. Si je veux éprouver comparativement la filtration d'une solution aqueuse quelconque, je place cette solution aqueuse dans le même endosmomètre dont la membrane est alors baignée extérieurement par la même solution aqueuse, et j'observe quelle est la quantité de son abaissement dans le tube de l'instrument pendant un temps égal à celui qui a été employé pour la filtration de l'eau. Il est nécessaire de commencer par éprouver la filtration de l'eau, et l'on passe ensuite à l'épreuve de la filtration de la solution aqueuse; mais il faut avoir soin alors de laisser tremper pendant un quart d'heure au moins la membrane de l'endosmo-

mètre dans la solution aqueuse dont on veut éprouver la filtration, afin qu'elle s'imbibe complétement de ce dernier liquide et qu'elle remplace l'eau qui imbibait la membrane. Sans cette précaution, les résultats de la seconde expérience seraient fautifs. Il faut également avoir soin que les circonstances des deux expériences comparatives soient exactement semblables. C'est de cette manière que j'ai procédé pour éprouver comparativement la filtration de l'eau et celle de la solution aqueuse d'acide oxalique au travers d'un morceau de vessie. J'ai trouvé qu'à la température de + 21° cent., la filtration de l'eau de pluie étant représentée par 24, la filtration d'une solution aqueuse d'acide oxalique à la faible densité de 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution) était représentée par 12; une solution de ce même acide étant employée à la densité 1,01, sa filtration fut représentée par 9.

Il est donc prouvé que l'eau traverse les membranes animales plus facilement que ne le fait une solution d'acide oxalique. Pourquoi donc ce dernier liquide traverse-t-il la membrane animale plus facilement et en plus grande quantité que ne le fait l'eau, lorsque cette dernière baigne la face de la membrane opposée à celle qui est baignée par l'acide? C'est ce qui me paraît impossible à déterminer dans l'état actuel de nos connaissances.

La découverte de la singulière propriété que possède l'acide oxalique, de diriger le courant d'endosmose vers l'eau, lorsqu'il est séparé de ce dernier liquide par une membrane animale, me fit penser que tous les autres acides présenteraient le même phénomène. Il me fut offert, en effet, d'abord par l'acide tartrique et par l'acide citrique. Ces deux acides sont

bien plus solubles dans l'eau que ne l'est l'acide oxalique. La solution saturée de ce dernier à + 25 degrés centésimaux n'atteint que la densité 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution). Or la solubilité des acides tartrique et citrique est très-grande; en sorte que leurs solutions aqueuses peuvent acquérir une densité bien plus considérable. J'expérimentai quels étaient les effets d'endosmose de ces deux acides tartrique et citrique aux différents degrés de densité de leurs solutions aqueuses, et je découvris, non sans surprise, que leurs solutions très-denses et leurs solutions moins denses offrent l'endosmose dans des sens inverses. Ainsi, pour l'acide tartrique, lorsque sa solution possède une densité supérieure à 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), et qu'elle est séparée de l'eau par une membrane animale, la température étant à + 25 degrés centésimaux, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'acide; mais lorsque, dans les mêmes circonstances, la densité de la solution acide est inférieure à 1,05, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, de la même manière que nous venons de le voir pour l'acide oxalique. Ainsi, suivant le degré plus ou moins élevé de sa densité, l'acide tartrique présente l'endosmose dans deux sens opposés. A la densité moyenne de 1,05, et par une température de + 25 degrés centésimaux, il n'offre d'endosmose dans aucun sens, et cependant il ne laisse pas d'y avoir pénétration réciproque de l'acide et de l'eau que sépare la membrane animale; mais cette pénétration réciproque s'opère avec égalité de marche au travers de la membrane, en sorte qu'il n'y a point *d'endosmose,* c'est-à-dire, point d'augmentation du volume de l'un des liquides aux dépens de la diminution du volume du

liquide opposé. L'acide citrique présente exactement les mêmes phénomènes; la densité moyenne qui sépare ses deux endosmoses opposées est de même à peu près, 1,05, à la température de + 25 degrés cent. Ces faits me firent juger que si l'acide oxalique ne présentait que l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau, cela provenait de ce que sa solution, à la température de + 25 degrés, n'atteignait point la densité nécessaire pour que cette solution acide présentât l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide.

Les observations précédentes avaient été faites pendant les grandes chaleurs de l'été; le thermomètre centigrade indiquait + 25 degrés lorsque j'ai déterminé le *terme moyen de densité* de la solution d'acide tartrique, terme moyen de densité en deçà et au delà duquel l'endosmose opérée par cette solution acide et l'eau est dirigée vers l'eau ou vers l'acide. Il était important de savoir si l'abaissement de la température apporterait quelque modification dans ces phénomènes. J'ai donc répété ces expériences par une température de + 15 degrés centésimaux, et j'ai vu avec surprise que le *terme moyen de densité* dont il vient d'être question était considérablement déplacé dans le sens de l'augmentation de la densité du liquide acide. Ainsi, ce *terme moyen de densité* étant 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 25 degrés centésimaux, il se trouva être 1,1 (21 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 15 degrés, c'est-à-dire, que la solution d'acide tartrique qui occupe ce nouveau *terme moyen* contient presque deux fois plus d'acide que n'en contenait la solution qui occupait le précédent *terme moyen*. lorsque la température était de dix degrés centésimaux plus

élevée. Cette première expérience indiquait que le *terme moyen de densité* dont il est ici question éprouverait de nouveaux déplacements dans le même sens par de nouveaux abaissements de température. C'est effectivement ce qui est arrivé. A la température de + 8 degrés 1/2 centésimaux, la solution d'acide tartrique, à la densité 1,1, n'offrit plus le *terme moyen* qui, à la température de + 15 degrés, séparait les deux endosmoses opposées ; cette solution opérait alors franchement l'endosmose vers l'eau. Il me fallut augmenter sa densité jusqu'à 1,15 (30 parties d'acide sur 100 de solution), pour parvenir à un nouveau *terme moyen* au delà duquel l'endosmose était dirigée vers l'acide, et en deçà duquel l'endosmose était dirigée vers l'eau. La température étant abaissée à un quart de degré au-dessus de zéro, la solution d'acide tartrique, à la densité 1,15, n'offrit plus le *terme moyen;* elle produisit l'endosmose vers l'eau, ce qui m'indiqua que ce *terme moyen* devait être cherché dans une plus grande densité de la solution d'acide tartrique. Je trouvai ce nouveau *terme moyen* correspondant à la température de 1/4 de degré au-dessus de zéro, dans la solution d'acide tartrique dont la densité était 1,21 (40 parties d'acide sur 100 de solution); toute solution d'acide tartrique supérieure en densité à 1,21 dirigeait alors le courant d'endosmose de l'eau vers l'acide, et toute solution du même acide inférieure à la densité 1,21 dirigeait le courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Il résulte de ces expériences que l'abaissement de la température favorise l'endosmose vers l'eau, et que l'élévation de la température favorise l'endosmose vers l'acide. En effet, une même solution d'acide tartrique opère avec l'eau, tantôt l'endosmose vers l'acide, lorsque la température est élevée,

tantôt l'endosmose vers l'eau, lorsque la température est abaissée. Il semblerait que l'abaissement de la température rendrait ici la perméation capillaire de la solution d'acide tartrique plus facile et plus prompte que celle de l'eau, et cela, suivant une certaine concordance entre le degré de la température et la densité de la solution acide. Ce phénomène serait analogue à celui qu'a fait connaître M. Girard, relativement à l'écoulement comparé de l'eau nitrée et de l'eau pure par un tube capillaire de verre (1). Il a expérimenté, en effet, que, jusqu'à la température de + 10 degrés, une solution d'une partie de nitrate de potasse dans trois parties d'eau s'écoule plus vite que l'eau pure par un canal capillaire de verre, tandis que cette même solution s'écoule plus lentement que l'eau lorsque la température est supérieure à + 10 degrés. Pour savoir si cette analogie présumée est fondée, j'ai mesuré comparativement la durée de l'écoulement par un canal capillaire de verre de l'eau pure, et l'écoulement d'une solution d'acide tartrique dont la densité était 1,105 (21,8 parties d'acide sur 100 parties de solution). Par une température de + 7 degrés centésimaux, quinze centilitres d'eau s'écoulèrent par un canal capillaire de verre en cent cinquante-sept secondes; le même volume de la solution d'acide tartrique (densité 1,105) s'écoula en trois cent une secondes par le même canal capillaire. Ainsi, il n'y a aucune analogie à établir entre les résultats de l'expérience de M. Girard et le fait d'endosmose vers l'eau, qui a lieu lorsqu'à la température de + 7 degrés on sépare une solution d'acide tartrique (densité

---

(1) Mémoires de l'Académie des Sciences, 1816.

1,105) de l'eau pure par une membrane animale. Au reste, je dois dire ici qu'une solution d'une partie de nitrate de potasse dans trois parties d'eau, étant séparée par une membrane de l'eau pure, j'ai toujours vu le courant d'endosmose dirigé de l'eau vers la solution de nitrate de potasse, et cela, aux températures comprises entre zéro et + 10 degrés, comme aux températures plus élevées. Cela prouve que l'endosmose est soumise à des lois tout à fait différentes de celles de la simple filtration capillaire. J'ajouterai que la solution d'acide tartrique (densité 1,105) ayant une *viscosité* presque double de celle de l'eau, et passant cependant par endosmose dans ce dernier liquide lorsqu'elle en est séparée par une membrane animale, et à la température de + 7 degrés centésimaux, cela s'ajoute aux faits exposés plus haut, et qui prouvent que l'endosmose ne dépend point généralement de la viscosité des liquides.

Les liquides acides sont jusqu'ici les seuls qui, séparés de l'eau par une membrane animale, aient offert le courant d'endosmose dirigé vers l'eau. Tous les acides, sans exception, offrent ce phénomène, qui, pour moi, a été longtemps inaperçu, et cela, parce qu'il se confondait par ses apparences avec un autre phénomène, celui de l'*abolition de l'endosmose*. J'ai fait voir, en effet, dans un précédent ouvrage (1), que tous les liquides qui agissent chimiquement sur la membrane de l'endosmomètre, abolissent plus ou moins promptement

(1) *Nouvelles recherches sur l'endosmose et l'exosmose*, etc., pag. 25. Voyez aussi mon mémoire imprimé dans les Annales de physique et de chimie, tom. XLIX, pag. 415.

l'endosmose, après l'avoir produite pendant quelque temps. L'acide sulfurique est spécialement doué de cette propriété d'abolir promptement l'endosmose ; alors l'acide placé dans l'endosmomètre descend, par l'effet de sa pesanteur, vers l'eau située au-dessous, en filtrant mécaniquement au travers de la membrane qui sépare ces deux liquides. Si l'on renverse la position de ces derniers en mettant l'eau dans l'endosmomètre et l'acide sulfurique en dessous, l'eau descend de même vers l'acide en filtrant mécaniquement au travers de la membrane devenue incapable de donner lieu à l'endosmose. J'avais conclu de cette observation, que l'acide sulfurique était *inactif* pour l'endosmose, c'est-à-dire, qu'il ne pouvait point produire ce phénomène. J'ai vu, depuis, qu'il le produit, comme tous les autres acides, dans deux directions opposées, mais toujours pendant un espace de temps assez court. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, l'acide sulfurique à la densité 1,093, étant séparé de l'eau par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'acide. Mais ce phénomène dure peu : bientôt l'endosmose est abolie, et si l'acide est placé en dessus, il descend vers l'eau, non par endosmose vers ce dernier liquide, mais simplement par filtration mécanique. Par cette même température de + 10 degrés, l'acide sulfurique réduit à la densité 1,054, étant placé dans l'endosmomètre dont le réservoir et une partie du tube sont plongés dans l'eau, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, en sorte que l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre ; mais cette descente est bien différente par sa cause, de celle qui a lieu lors de l'abolition de l'endosmose. Dans ce dernier cas, la descente s'arrête lorsque le niveau s'est établi entre l'acide intérieur et l'eau extérieure,

au lieu que lorsque la descente de l'acide a lieu par endosmose vers l'eau, l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre assez profondément au-dessous du niveau de l'eau extérieure. C'est ce qui a lieu dans l'expérience dont il est ici question. Au bout d'un temps assez court, cette endosmose vers l'eau est abolie, et l'acide remonte lentement dans le tube de l'endosmomètre, jusqu'à ce qu'il ait atteint le niveau de l'eau extérieure. Nous voyons ainsi qu'à la température de + 10 degrés, l'acide sulfurique dont la densité est 1,093, offre l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide; que sa densité étant 1,054, il offre l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau. Entre ces deux endosmoses opposées, il existe nécessairement un *terme moyen* qui n'offre point du tout d'endosmose; ce *terme moyen* se trouve dans la densité 1,07 de l'acide sulfurique, la température étant toujours à + 10 degrés. Alors les deux liquides que sépare la membrane animale de l'endosmomètre marchent l'un vers l'autre avec égalité au travers de cette membrane, en sorte que le liquide contenu dans l'endosmomètre reste pendant un certain temps à la même hauteur dans le tube de cet instrument; ensuite il se met à descendre par le fait de l'abolition de toute endosmose. Il m'a fallu faire ces expériences par une température peu élevée, pour distinguer ces divers phénomènes les uns des autres; car lorsqu'il fait chaud, l'abolition de l'endosmose par l'acide sulfurique arrive si promptement que c'est à peine si l'on peut observer les légers phénomènes d'endosmose qu'il produit d'abord.

L'acide sulfureux à la densité 1,02 étant séparé de l'eau par une membrane animale, n'offre que la seule endosmose vers l'eau, et avec assez d'énergie. Au bout d'un temps assez

court, il abolit l'endosmose comme le fait l'acide sulfurique. J'ai obtenu ces résultats à la température de + 5 degrés et à celle de + 25 degrés centésimaux.

J'avais anciennement regardé l'acide hydrosulfurique comme étant *inactif* par rapport à l'endosmose. Je l'assimilais, sous ce point de vue, à l'acide sulfurique; le fait est qu'il est comme lui, propre à produire l'endosmose. Celui que j'ai employé possède la densité 1,00628 : étant séparé de l'eau par un morceau de vessie, il offre constamment l'endosmose vers l'eau. Mes expériences ont été faites avec ce même résultat, depuis la température de + 4 degrés jusqu'à celle de + 25 degrés centésimaux. Son action un peu prolongée abolit aussi l'endosmose.

L'acide nitrique, à une densité un peu forte, offre l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane animale. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, cet acide, à la densité 1,12 ou à une densité plus forte, offre l'endosmose vers l'acide; à la densité 1,08 et dans les mêmes circonstances, il offre l'endosmose vers l'eau; à la densité 1,09, il offre le *terme moyen* entre les deux endosmoses opposées. Par des températures plus élevées, l'acide nitrique, séparé de l'eau par une membrane animale, abolit très-promptement l'endosmose, surtout lorsque sa densité n'est pas très-forte, en sorte qu'on ne peut presque plus observer les phénomènes éphémères d'endosmose qu'il produit.

L'acide hydrochlorique est le plus puissant de tous les acides minéraux pour opérer la direction du courant d'endosmose de l'eau vers l'acide; il faut affaiblir considérablement sa densité pour qu'il présente, avec une membrane animale, la

direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, par une température de + 22 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique doit être réduit, par l'adjonction de l'eau, à la densité 1,003, pour qu'il offre l'endosmose vers l'eau, lorsqu'il est séparé de ce dernier liquide par une membrane animale; à une densité plus forte, il offre l'endosmose vers l'acide. Lorsque la température est abaissée au-dessous de + 22 degrés, le même acide acquiert la propriété d'opérer l'endosmose vers l'eau, en possédant une plus forte densité. Ainsi, j'ai expérimenté que, par la température de + 10 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique à la densité de 1,017 offrait le *terme moyen* qui sépare l'endosmose vers l'acide de l'endosmose vers l'eau. Par cette même température, l'acide hydrochlorique à la densité de 1,02 offrait l'endosmose vers l'acide, et à la densité 1,015 présentait l'endosmose vers l'eau. Or, par une température plus élevée, l'acide hydrochlorique à la densité 1,015 présente l'endosmose vers l'acide. Ainsi, un abaissement de douze degrés centésimaux dans la température fait que le *terme moyen* de densité de l'acide hydrochlorique, *terme moyen* qui sépare les deux endosmoses opposées, monte du voisinage de la densité 1,003 à la densité 1,017, c'est-à-dire que la quantité d'acide ajoutée à l'eau est presque sextuplée.

Dans l'état actuel de nos connaissances, c'est à coup sûr un phénomène bien inexplicable que celui du changement de direction du courant d'endosmose, suivant le degré de densité de l'acide et suivant le degré de la température. L'étrangeté de ce phénomène apparaîtra encore davantage par l'observation qui va suivre. Jusqu'ici, c'est toujours par une membrane animale que j'ai séparé l'acide de l'eau; je sépare actuellement ces deux substances par une membrane végétale.

Nous avons vu plus haut que l'acide oxalique, séparé de l'eau par une membrane animale, offre toujours l'endosmose de l'acide vers l'eau, quelle que soit la densité de l'acide, quelle que soit la température. J'ai rempli d'une solution de cet acide une gousse de baguenaudier (*colutea arborescens*). Cette gousse, ouverte seulement à l'un de ses bouts, et formant ainsi un petit sac, fut fixée, au moyen d'une ligature et par son ouverture, à un tube de verre. Ayant plongé cette gousse vésiculeuse remplie d'acide dans l'eau de pluie, l'endosmose se manifesta par l'ascension du liquide acide dans le tube de verre, c'est-à-dire, que le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide. La partie inférieure de la tige du porreau (*allium porrum*) est enveloppée par les pétioles tubuleux et engaînants des feuilles. En fendant sur l'un de leurs côtés ces tubes cylindriques, on obtient des membranes larges et suffisamment résistantes pour pouvoir être fixées au réservoir d'un endosmomètre au moyen d'une ligature. Un réservoir d'endosmomètre, pourvu de cette membrane végétale, ayant été rempli d'une solution d'acide oxalique et plongé ensuite dans de l'eau de pluie, l'acide s'éleva graduellement dans le tube de l'endosmomètre; en sorte que, dans cette expérience, le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide, ce qui est l'inverse de ce qui a lieu lorsque le réservoir de l'endosmomètre est fermé par une membrane animale. Les acides tartrique et citrique, employés à des densités inférieures à 1,05, et par une température de + 25 degrés centésimaux, offrent l'endosmose vers l'eau avec une membrane animale; ils offrent, au contraire, l'endosmose vers l'acide avec une membrane végétale. J'ai essayé, à cet égard, des solutions d'acide tartrique décroissant graduellement de densité, de-

puis 1,05 (11 parties d'acide tartrique cristallisé sur 100 parties de solution) jusqu'à la diminution de la densité à 1,0004 (1 partie d'acide cristallisé sur 1000 parties de solution), et toujours j'ai obtenu l'endosmose vers l'acide. Mon endosmomètre était fermé avec une membrane mince et diaphane d'*allium porrum*, et je ne me servais que d'eau de pluie recueillie avec soin. L'abaissement graduel de la température, depuis + 25 degrés jusqu'à près de zéro, n'a rien changé à ce résultat. L'acide sulfurique, à la densité 1,0274, et par une température de + 4 degrés centésimaux, séparé de l'eau pure par une membrane végétale, m'a offert l'endosmose vers l'acide; séparé de l'eau par une membrane animale, il m'a offert l'endosmose vers l'eau.

L'acide hydrosulfurique, à la densité de 1,00628, qui, séparé de l'eau par une membrane animale, offre constamment l'endosmose vers l'eau, offre au contraire l'endosmose vers l'acide lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane végétale. Je n'ai fait cette dernière expérience qu'à la température de + 5 degrés. L'acide sulfureux, à la densité 1,02, étant séparé de l'eau par une membrane animale, offre d'une manière énergique l'endosmose vers l'eau, et cela à toutes les températures au-dessus de zéro jusqu'à + 25 degrés centésimaux. Je n'ai point fait d'expériences d'endosmose par des températures plus élevées. Lorsque l'acide sulfureux à la densité de 1,02 est séparé de l'eau par une membrane végétale, il n'offre ni l'endosmose vers l'acide, ni l'endosmose vers l'eau; il paraît alors soumis aux simples lois de l'écoulement par filtration : il y a abolition de l'endosmose. J'ai voulu voir l'effet d'endosmose qu'il produirait avec un endosmomètre fermé par une lame d'argile cuite, et j'ai vu, non sans sur-

prise, qu'il produisait très-énergiquement l'endosmose vers l'eau. J'avais mis l'acide dans le réservoir de l'endosmomètre, et ce liquide s'élevait assez haut dans le tube de l'instrument, que je plongeai dans l'eau jusqu'à l'endroit où l'acide s'élevait dans le tube. L'acide s'abaissa pendant quatre heures dans le tube de l'endosmomètre, et parvint dans cet abaissement jusqu'à près de 12 centimètres au-dessous du niveau de l'eau extérieure; ensuite il remonta lentement dans le tube jusqu'au niveau de l'eau, et il s'y arrêta. Ainsi je vis que d'abord l'acide sulfureux avait descendu dans le tube au-dessous du niveau de l'eau par *endosmose vers l'eau*, et qu'il avait remonté par simple filtration vers le niveau de l'eau. Il n'y avait plus alors aucune endosmose ni vers l'eau, ni vers l'acide; elle était abolie. L'acide sulfurique étendu d'eau, et pourvu ainsi de la densité 1,0549, se comporte comme l'acide sulfureux lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite; il présente d'abord l'endosmose vers l'eau, mais au bout de quelques minutes cette endomose s'arrête et n'est point remplacée par l'endosmose contraire; il n'y a plus alors que simple filtration par l'effet de la pesanteur, toute endosmose est abolie. L'acide hydrosulfurique se comporte exactement de même étant séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. Ce phénomène est d'autant plus singulier qu'il n'est point général. Ainsi l'acide oxalique présente l'endosmose vers l'acide lorsque ce dernier est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai observé ce phénomène depuis + 4 degrés jusqu'à + 25 degrés centésimaux, et avec les plus fortes densités que puissent acquérir les solutions de cet acide aux diverses températures comme avec de très-faibles densités de ces solutions. L'acide tartrique offre de même l'endosmose

vers l'acide lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai autrefois noté ce fait (1), qu'un peu d'acide sulfurique ou hydrosulfurique ajouté à de l'eau gommée, fait que le courant d'endosmose cesse de se porter de l'eau vers l'eau gommée, en sorte que ce dernier liquide, au lieu de monter dans le tube de l'endosmomètre, s'abaisse graduellement dans ce tube. J'avais attribué généralement ce phénomène à l'abolition de l'endosmose; mais il est évident qu'il est dû, dans certains cas, à la direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, relativement à l'eau gommée acidifiée dont je viens de parler, placée au-dessus de l'eau dont elle était séparée par une membrane animale, elle s'abaissait dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau sous-jacente, soit par abolition de l'endosmose, soit par le fait de l'existence de l'endosmose vers l'eau. L'expérience seule peut déterminer quelle est celle de ces deux causes qui fait descendre le liquide acide vers l'eau. Tous les acides, en les employant à la densité qui leur fait opérer l'endosmose vers l'eau, et en quantité suffisante, peuvent, par leur adjonction, vaincre la disposition que possédera un liquide quelconque à opérer l'endosmose opposée; voici un exemple de ce phénomène. Le pouvoir d'endosmose de l'eau sucrée est des plus considérables, ainsi que je l'ai démontré ailleurs. L'eau qui tient en solution un 16e seulement de son poids de sucre, produit une endosmose rapide dirigée de l'eau vers l'eau sucrée. Or, j'ai expérimenté qu'en ajoutant à cette eau sucrée une quantité d'acide oxalique égale en

(1) *Nouvelles recherches sur l'endosmose et l'exosmose*, etc., pag. 8.

poids à celle du sucre qu'elle tient en solution; c'est-à-dire, un 16e de son poids, on intervertit le sens du courant d'endosmose, lequel ne marche plus alors de l'eau pure vers l'eau sucrée, mais bien de l'eau sucrée et acide vers l'eau pure, en sorte que l'acide oxalique entraîne, pour ainsi dire, de force l'eau sucrée à laquelle il est associé, dans la direction d'endosmose qui lui est propre. Ici, c'est le liquide dense, visqueux, et peu ascendant dans les tubes capillaires, qui traverse la membrane animale avec plus de facilité et en plus grande quantité que ne le fait l'eau pure. Ceci s'ajoute aux preuves exposées plus haut, pour démontrer de la manière la plus péremptoire que le plus de facilité de perméation que manifeste l'un des deux liquides lors de l'endosmose, ne provient point de ce qu'il est moins visqueux que le liquide qui lui est opposé. J'ai dissous dans seize parties d'eau deux parties de sucre et une partie d'acide oxalique; j'ai plongé dans cette nouvelle solution le réservoir d'un endosmomètre fermé par un morceau de vessie et rempli d'eau pure. Celle-ci n'a point varié d'élévation dans le tube de l'instrument pendant deux heures que j'ai continué l'expérience. Ainsi il n'y a point eu d'endosmose. Cependant j'ai trouvé que l'eau contenue dans l'endosmomètre contenait beaucoup d'acide oxalique; cela était également apercevable par l'emploi de l'eau de chaux et par la dégustation. Ce dernier moyen y faisait également découvrir l'existence du sucre. Ainsi le liquide acide et sucré extérieur à l'endosmomètre avait pénétré dans l'eau que contenait cet instrument. Si cette introduction n'avait pas augmenté le volume de l'eau, cela provient de ce que celle-ci avait perdu par l'effet du contre-courant descendant un volume égal à celui du liquide introduit dans l'endosmomètre

par le courant ascendant. Ici il n'y avait point *d'endosmose*, bien qu'il existât encore deux courants antagonistes au travers de la membrane qui séparait les deux liquides. On ne doit point perdre de vue, en effet, que je ne donne le nom d'*endosmose* qu'à l'existence d'un *courant fort* opposé à un *contre-courant faible*, courants antagonistes s'opérant simultanément au travers de la cloison qui sépare les deux liquides. Du moment que ces deux courants antagonistes deviennent égaux, il n'y a plus d'accumulation de liquide d'un côté, et dès lors il n'y a plus là d'effort de dilatation ou d'impulsion; en un mot, il n'y a plus d'*endosmose*.

Le sens opposé dans lequel s'opèrent l'endosmose vers l'eau produite par les acides d'une densité déterminée et l'endosmose opposée produite par d'autres liquides, devait faire penser qu'en mettant un de ces derniers liquides dans un endosmomètre fermé par une membrane animale, laquelle serait baignée en dehors par une solution d'acide pourvu d'une densité convenable, on obtiendrait de la part du liquide placé dans l'intérieur de l'endosmomètre une ascension beaucoup plus rapide que celle qui a lieu lorsque c'est l'eau pure qui est le liquide extérieur. C'est effectivement ce que l'expérience m'a fait voir. J'ai mis dans un endosmomètre fermé par un morceau de vessie une solution de cinq parties de sucre dans 24 parties d'eau. Ayant plongé le réservoir de l'endosmomètre dans l'eau, j'ai obtenu, dans l'espace d'une heure, une ascension du liquide intérieur représentée par le nombre 9. Le réservoir du même endosmomètre contenant la même eau sucrée, ayant été plongé dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,014 (3,2 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), j'obtins, dans l'espace d'une heure, une

ascension du liquide intérieur représentée par le nombre 27. Ainsi, la substitution de la solution d'acide oxalique à l'eau pure, en dehors de l'endosmomètre, avait triplé l'introduction du liquide extérieur dans l'eau sucrée contenue dans l'endosmomètre, ou avait triplé l'endosmose. J'ai obtenu des résultats identiques avec les acides tartrique et citrique employés aux densités qu'il faut qu'ils possèdent pour opérer l'endosmose vers l'eau. Il semblerait résulter de ces dernières expériences, que l'eau chargée d'une faible proportion de l'un des acides dont il est ici question possède une *puissance de pénétration* plus grande que celle de l'eau pure au travers des membranes animales; mais une expérience directe, rapportée plus haut, prouve qu'il n'en est rien. C'est toujours l'eau pure qui, employée seule, a le plus de *puissance de pénétration* au travers des membranes animales. Si donc, dans les expériences que je viens d'exposer, l'eau chargée d'acide passe au travers de la membrane animale, plus facilement et plus abondamment dans l'eau sucrée que ne le fait l'eau pure, cela provient évidemment de ce qu'il y a ici une double action physique que je n'entreprendrai point d'expliquer, savoir : 1° une action réciproque des deux liquides hétérogènes l'un sur l'autre, action qui modifie, qui intervertit même tout à fait la force de la puissance naturelle de pénétration propre à chacun de ces liquides lorsqu'ils sont employés isolément; 2° une action particulière de la membrane sur les deux liquides qui la pénètrent, action qui, dans la membrane animale, donne le *courant fort* ou le courant d'endosmose à l'acide pourvu d'une densité déterminée, et le *contre-courant faible* ou le contre-courant d'exosmose à l'eau pure. On n'hésitera point, je pense, à reconnaître l'existence de cette ac-

tion propre à la membrane animale, en voyant qu'une membrane végétale produit, dans les mêmes circonstances, des effets d'endosmose diamétralement opposés. L'action particulière qu'exerce la membrane séparatice dans la production de l'endosmose se manifeste de même d'une manière éclatante dans l'expérience par laquelle j'ai fait voir plus haut que le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool, lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane animale, et qu'au contraire le courant d'endosmose est dirigé de l'alcool vers l'eau, lorsque ces deux liquides sont séparés par une cloison membraniforme de caoutchouc.

DEUXIÈME MÉMOIRE

SUR

LES RÉSÉDACÉES.

Par M. AUGUSTE DE SAINT-HILAIRE*.

DU GYNÉCÉE.

§ Ier.

Après avoir fait connaître les cinq verticilles qui entourent l'ovaire, je crois devoir donner quelques détails sur ce dernier organe.

On a répété que la capsule du *Reseda*, dans les espèces où elle est simple, s'ouvrait par le sommet. Ce fait est incontestable sans doute, mais il ne suffirait pas pour donner une idée juste du fruit dont il s'agit; aussi, M. de Tristan ne s'est-il point contenté de l'indiquer.

(*) Ce mémoire a été achevé longtemps avant que MM. Guillard donnassent connaissance de leurs observations. S'il renferme des erreurs, l'auteur les soumet à la rectification des botanistes. Pour ce qui a rapport dans ce nouveau travail aux parties de la fleur autres que les organes femelles, il sera bon que le lecteur consulte le premier mémoire.

« Quoique la capsule des résédas soit évalve, a-t-il dit, « nous y apercevons ordinairement des stries ou rudiments « de suture qui s'étendent longitudinalement depuis chaque « stigmate jusqu'au réceptacle de la fleur, et qui indiquent « des valves dont chacune porterait un placenta sur son « milieu (1). » En s'exprimant ainsi, l'auteur du *Mémoire sur les affinités du Réséda* a dévoilé la véritable structure de la capsule des plantes de ce genre; son opinion a mérité l'assentiment de M. de Candolle (2), et je n'aurai qu'à la confirmer par une nouvelle preuve.

L'ovaire uniloculaire du *Reseda Phyteuma* est prismatique, sexangulaire, et terminé, comme je l'ai déjà dit, par trois têtes coniques, dont chacune est couronnée par un stigmate, et qui alternent avec un nombre égal de placentas pariétaux. Les parties décidément ouvertes dans le fruit, sans être adhérentes dans l'ovaire, sont intimement rapprochées; mais, avant la maturité, l'on peut déjà juger de quelle manière la déhiscence s'opère. Du point intermédiaire entre les trois têtes coniques s'élèvent, en rayonnant, trois fentes qui, partageant en deux la face de chaque tête, s'étendent jusqu'aux stigmates, et l'on a ainsi, au sommet du péricarpe, trois valves à peu près triangulaires, valves que je ne saurais mieux comparer qu'aux bords relevés d'un chapeau à trois cornes. A l'époque de la maturité, ces valves s'infléchissent sur les placentas, et la fente qui s'étendait au milieu des trois cornes, va jusqu'à partager les stigmates en deux: là, elle s'arrête;

---

(1) *Mém. aff. Res. in Ann. Mus.*, XVIII, 396.

(2) Placentæ in medio valvularum adnatæ, *Bot. gall.*, I, 66.

mais si, après avoir commencé dans la face ou le côté antérieur des trois têtes coniques et divisé les stigmates, elle pouvait se continuer, elle partagerait nécessairement le côté extérieur des mêmes têtes; descendant jusqu'à la base du fruit par les sutures qu'a signalées M. de Tristan, elle formerait trois valves complètes, et celles-ci seraient séminifères dans leur milieu, puisque les têtes sont alternes avec les placentas. J'ai pris encore ici le *Reseda Phyteuma* pour exemple; mais il est évident qu'une structure analogue doit exister dans les espèces où la capsule également simple présente 4, 5 ou 6 têtes. Ainsi donc, l'on peut, à peu près comme M. de Tristan, dire en général que le fruit des résédas, uniovarié, variable pour le nombre des têtes ou des stigmates, se compose d'autant de valves séminifères dans leur milieu, qu'il y a de têtes ou de stigmates, mais que ces valves ne se séparent qu'à leur sommet.

L'ovaire uniloculaire, irrégulier, à style latéral et à ovules attachés sur deux rangs le long d'une suture longitudinale qui regarde l'axe rationnel de la fleur, est, selon deux botanistes célèbres, MM. Brown et Mirbel, le type de tous les fruits (1). Des hommes habiles, Gœthe (2), de Candolle, Dunal,

(1) Brown, *Prod. Nov. Holl.*, 558. — Id. *Trans. Linn.* XII, 89. Mirb. *in Ann. sc. nat.*, 477.

(2) Ce qui tendrait à prouver la justesse du système de Gœthe sur les métamorphoses des plantes, c'est que, dans l'espace d'une quinzaine d'années, il a été conçu tout à la fois par des hommes qui ne connaissaient point l'ouvrage de l'illustre Saxon, et qui n'avaient eu entre eux aucuns rapports. Ainsi, à peu près vers 1830, M. Pelletier d'Orléans me développait, dans ses conversations aussi instructives qu'attachantes, les idées

Turpin, Rœper, etc., considèrent cet ovaire-type comme une feuille modifiée, dont les bords, tous deux séminifères, se seraient rapprochés, et, d'après les mêmes auteurs, le fruit multiloculaire serait composé d'autant de loges qu'il y aurait de ces feuilles ovariennes (Turp.) pliées (carpelles, Dun., ou coques, Mirb.), soudées par leurs bords autour de l'axe rationnel. M'occupant, dans ce paragraphe, de plantes à placentas pariétaux, il est bon de voir de quelle manière on peut aussi rattacher le fruit de ces plantes au type général.

Supposons que la feuille ovarienne séminifère, pliée sur elle-même, ou, si l'on veut, la coque simple, se déploie en conservant seulement une légère courbure, on aura une valve dont les deux bords étalés présenteront chacun une série de semences; et si l'on rapproche autour d'un axe rationnel trois de ces feuilles ou valves déployées, on verra paraître un fruit uniloculaire à trois lobes ou à trois angles obtus et à trois placentas pariétaux (1). Le milieu des feuilles ovariennes for-

---

que Gœthe avait tâché de répandre en Allemagne. M. Dunal, aussi étranger que M. Pelletier à la langue allemande, exposa les mêmes idées dans son Essai sur les Vacciniées, imprimé à Montpellier en 1819, mais non distribué; et enfin, M. Turpin, qui ne connaissait ni Gœthe, ni M. Pelletier, ni M. Dunal, développa en 1820, dans son bel Essai d'une iconographie, des doctrines analogues aux leurs.

(1) « Il arrive quelquefois que les follicules étendus en lames se soudent « entre eux, bord à bord, et que de leur union résulte une cavité unique « à peu près comme celles que font les douves d'un tonneau. Dans ce « cas, les placentas sont pariétaux. » (Achille Richard, dans le rapport sur son ouvrage inédit sur les trophospermes pariétaux, rapport imprimé au Bulletin des sc. nat. 1830, avril, 97).

mera les lobes ou les angles saillants; les bords réunis des feuilles formeront les côtés planes et les angles rentrants, et chaque placenta sera composé de semences appartenant à la fois aux bords de deux feuilles différentes (1).

Celui qui est accoutumé à observer les péricarpes multiloculaires et la courbure qu'y dessinent les feuilles ovariennes soudées, retrouvera facilement les traces de la même courbure dans les ovaires de *Passiflora* ou de *Datisca,* et la seule inspection de ces ovaires suffira pour lui prouver que *le fruit uniloculaire 3-lobé à trois placentas pariétaux diffère du fruit à trois loges, uniquement parce que les trois feuilles ovariennes sont dans le premier moins courbées que dans le second.* L'ovaire du *Viola* change bientôt de forme primitive; mais, observé dans le bouton, il offre, comme le *Datisca* et le *Passiflora,* ou, si l'on veut, le lis ou la capucine, trois lobes distincts formés par le milieu des feuilles ovariennes.

Mais, dira-t-on, si, dans les ovaires à placentas pariétaux, chaque placenta se compose de deux moitiés de placenta appartenant à deux feuilles ovariennes différentes, et que la ligne moyenne de chaque placenta forme la limite de deux feuilles, comment se fait-il que la déhiscence ne s'opère point dans le *Viola* ou le *Drosera* par le milieu des placentas, mais qu'au contraire le fruit de ces plantes s'ouvre en trois valves, dont le milieu est séminifère? J'ai montré que le péricarpe

---

(1) Peut-être le germe de ces idées se trouve-t-il dans la phrase suivante, un peu obscure de Louis Claude Richard : « Le trophosperme naturel ou pariétal est le produit de la confluence du parenchyme des « deux côtés (An. fr. 18). »

des plantes dont il s'agit ne différait de ceux à plusieurs loges que parce que les bords de chaque feuille ovarienne y sont imparfaitement rapprochés.

Or, voici à peu près ce que dit M. Mirbel des péricarpes multiloculaires : « Dans les fruits formés par des coques sou-« dées, les cloisons qui divisent la cavité interne en plusieurs « loges sont formées par les côtés contigus des deux coques « voisines; ce fait admis, on concevra que l'union des côtés « contigus puisse être assez forte pour qu'ils ne se séparent « jamais. Les péricarpes de cette nature quelquefois ne s'ou-« vrent pas, ou plus souvent ils s'ouvrent par une suture si-« tuée à égale distance des cloisons (1). » Dans le fruit plurivalve à placentas pariétaux, la même chose arrive.

Les bords contigus des deux feuilles ovariennes peuvent avoir également plus d'adhérence entre eux que n'en ont les deux moitiés de la même feuille; dans ce cas, les valves portent les placentas dans leur milieu, ainsi que cela arrive dans le *Viola;* mais alors, comme le pense M. Dunal (2), la valve se compose de deux moitiés de feuilles ovariennes, ce qui a également lieu pour les péricarpes multiloculaires, où la cloison se trouve placée au milieu des valves (3). De tout ceci il résulte, soit dit en passant, que le placenta pariétal d'un

---

(1) *Mémoire sur le péricarpe*, dans les *Annales des Sciences naturelles*, VI, 481.

(2) *Essai sur les Vacciniées.*

(3) L'illustre Louis Claude Richard a dit, il y a longtemps, que « les « diverses déhiscences des fruits multiloculaires avaient leurs analogues « dans les capsules uniloculaires dont les placentas sont pariétaux. » (*An. fr.* 20).

ovaire pluriloculaire diffère du placenta pariétal d'un ovaire uniloculaire, en ce que le premier est constamment formé par les deux bords d'une même feuille ovarienne, et le second, sauf les exceptions probablement fort rares, par deux bords appartenant à deux feuilles différentes.

D'après ce qui précède, j'ai à peine besoin de dire qu'il existe deux sortes de valves; celle qui, réellement organique, présente exactement le développement parfait de l'ovaire, type plus ou moins déplié, et celle qui se compose de deux portions de ce même ovaire parvenu à maturité (1). Ces deux sortes de valves exigeront certainement deux dénominations différentes; mais je m'abstiendrai de les créer, parce que, dans ce mémoire, je n'en ai point un besoin indispensable; toutes les fois que je me servirai du mot *valve*, je prétendrai simplement indiquer l'un des panneaux dont la réunion forme la capsule, quelle que soit d'ailleurs la composition de ce même panneau, et je continuerai à désigner par l'expression de *feuille ovarienne* le péricarpe-type, quels que soient son âge, son déploiement, ou les modifications qu'il peut subir par la maturation et la déhiscence (2). Cette expression de *feuille*

(1) Cette distinction a été à peu près faite par M. Mirbel, dans son *Mémoire sur l'organisation du fruit* (*An. des sc. nat.* VI, 82).

(2) M. de Mirbel a proposé le mot *coque* pour désigner l'ovaire-type dans les fruits multiloculaires, et cette expression indiquant dans notre langue une sorte de boîte, le savant auteur a très-bien senti qu'elle ne pouvait être convenablement appliquée aux valves des fruits uniloculaires, quand celles-ci sont multiples; mais comme ces valves diffèrent uniquement des coques, parce qu'elles sont étalées, comme en outre l'on trouve toutes les nuances de ploiement, il faut un mot qui indique le type, indépendamment des petites modifications qu'il peut subir.

ovarienne rappellera des analogies que personne ne conteste, et elle ne suppose point indispensablement l'adoption de la théorie professée aujourd'hui par de Candolle, Dunal, Rœper et tant d'autres.

Une question importante s'élève actuellement ici : de même que les bords des feuilles peuvent être séminifères, leur milieu ne pourrait-il pas l'être également?

Dans la fleur complète, je retrouve l'abrégé de la tige; le calice, la corolle, les étamines, les nectaires, et les feuilles ovariennes y représentent le système appendiculaire; le système axile y est représenté par le réceptacle, suite de mérithalles (Dupetit-Thouars) plus ou moins raccourcis, et par les nervules, faisceaux vasculants qui donnent naissance aux placentaires et aux cordons ombilicaux (Mirb.) (1). Il faut bien néces-

(1) On a fait observer que M. Turpin rangeait alors le pistil tout entier dans le système axile. Mais il est évident qu'il l'a fait par une sorte de figure, et pour conduire le lecteur par degrés à l'idée en apparence bizarre de considérer la cerise comme l'analogue d'une feuille, et la poire comme l'analogue de cinq. Voici en effet comment s'exprime le savant et ingénieux auteur de l'*Essai d'une Iconographie*, p. 24 : « Des observations « suivies sur la formation et la complication des corps reproducteurs des « végétaux comparés entre eux du plus simple au plus composé, m'ont « appris que le pistil se composait encore d'un ou plusieurs organes appen- « diculaires et foliacés, dont la lame roulée sur elle-même de l'extérieur à « l'intérieur, en se soudant par ses marges plus ou moins rentrantes, for- « mait le pistil. » L'ingénieux M. Rœper (*De organ. plant.* 4) a aussi placé, par une sorte d'extension sans doute, la fleur tout entière dans la série des parties axiles ou centrales de la plante; mais, entrant dans les détails, il indique parfaitement bien les calices, la corolle, les étamines, les nectaires et les carpelles parmi les organes appendiculaires (*l. c.* 16).

sairement admettre la justesse de cette opinion sur la nature des placentaires, pour ceux qui sont libres au centre d'une capsule uniloculaire; et la famille des Caryophyllées prouve assez qu'il n'y a pas de différence notable quand l'ovaire est divisé par des cloisons.

Quant aux placentas pariétaux, j'ai prouvé ailleurs (1) qu'ils se nuançaient, par des dégradations insensibles, avec les placentas axiles; par conséquent, ils ne peuvent appartenir à un autre système, et je pense que leurs *cordelettes séminifères ou nervules, continuation de l'axe, comme celles des placentas axiles, ne font que s'écarter pour aller passer dans les bords non rentrants des feuilles ovariennes.* On pourrait concevoir une idée grossière de ce qui se passe ici, en liant un faisceau de fil par les deux extrémités, et en

---

(1) Ce sont les valves qui forment les cloisons, ou, pour parler d'une manière plus exacte, celles-ci sont continues avec le bord des valves, et ne font qu'un corps avec elles. Nous voyons en effet le bord même de la valve porter les semences sans aucune expansion quelconque; ailleurs, il s'avance peu à peu suivant les espèces vers le centre de la loge; ailleurs, les bords rentrants se soudent au centre de la loge, mais dans leur partie inférieure seulement; enfin, pour que nous n'ayons aucun doute sur l'origine des cloisons, nous voyons ces mêmes bords s'avancer en biais de la circonférence du péricarpe vers le centre, et ne se réunir qu'après avoir éprouvé, dans le même fruit, tous les degrés d'expansion, etc. (V. *Histoire des plantes les plus remarquables du Brésil et du Paraguay.*) D'après ces observations répétées après moi, par M. de Candolle dans son Organographie (p. 26 et suiv.), il est évident que M. Cambessèdes, dans ses descriptions si claires et si habilement tracées, a pu dire très-bien que les Myrtées avaient des placentas pariétaux qui atteignent l'axe, comme aussi on peut le dire de tout fruit multiloculaire.

refoulant un peu l'un vers l'autre les deux bouts attachés. Les *Corydalis*, les *Cleome*, les Crucifères, l'*Argemone mexicana* (1), fournissent des exemples frappants de ce que j'avance, et l'on en trouvera la confirmation évidente en faisant des coupes dans la base de l'ovaire du *Reseda luteola*, du *Passiflora palmata*, du *Datisca cannabina*, et probablement de toutes les espèces analogues (2).

---

(1) V. la figure de Gærtner. (*de fr. et sem.* II, t. LX.)

(2) L'opinion que j'émets ici sur l'origine du placentaire, m'est commune avec M. Dunal. M. Rœper semble avoir été d'un avis différent, quand il a écrit son intéressant Traité *De organis plantarum;* mais il s'est exprimé d'une manière tellement succincte, qu'il est permis de croire que sur ce sujet, ses idées pouvaient alors ne pas être tout à fait arrêtées. Quant à M. Turpin, sa manière de voir n'est pas entièrement celle de M. Dunal et la mienne. Un autre auteur, M. Caffin, dans un petit écrit trop négligé peut-être (*Exposition méthodique*, etc.), a dit (p. 4) que « le fruit présentait souvent une partie intérieure nommée columelle, qui, formée par « le prolongement intérieur du pédoncule, se dirige de la base au sommet « du péricarpe, dans le sens de l'axe du fruit, et se développe même quelquefois. » Ces idées rentreraient dans les miennes, car le columelle n'est réellement autre chose que l'agrégation des placentaires, unis par plus ou moins de parenchyme. Mais M. Caffin semble (p. 8) considérer les placentaires comme des corps distincts de la columelle, qui s'attacheraient à elle, et il ne dit pas quelle est, selon lui, l'origine de ces corps; il n'en est pas moins vrai que ma doctrine se trouve en partie confirmée par M. Caffin, et elle l'est également en partie par un passage extrait d'un ouvrage inédit de M. A. Richard : « La soudure des deux bords du follicule replié « sur lui-même dans sa largeur, s'opère toujours, selon le savant professeur, au moyen d'un corps intermédiaire qui tire son origine du réceptacle commun des diverses parties de la fleur, et qui se compose de tissu « cellulaire et de vaisseaux nourriciers. C'est sur ce corps, et non sur le

Si les nervules ne sont, dans toutes les positions qu'ils affectent, qu'une continuation du système axile plus ou moins dévié, il est bien évident qu'il est, anatomiquement parlant, assez égal qu'ils se combinent avec les bords ou le milieu des feuilles ovariennes; mais il ne suffit pas de savoir si le passage des nervules par le milieu des feuilles n'a rien qui répugne à l'organisation du fruit, il faut savoir encore s'il y a réellement des exemples de cette modification de structure.

Dans les fruits multiloculaires, les ovules se trouvent placés dans l'angle interne des loges, uniquement parce que les cordelettes séminifères continuent le système axile en se glissant le long des bords soudés des feuilles ovariennes. Si les cordelettes eussent passé par le milieu des feuilles, l'angle interne formé par les bords de celles-ci fût resté vide, et l'on n'aurait eu dans un ovaire multiloculaire que des placentas pariétaux; il faut sans doute qu'une telle organisation soit bien rare; car il n'est pas à ma connaissance qu'aucun auteur de quelque poids en ait signalé des exemples. Il en existe cependant, et je puis en citer quelques-uns.

Tout le monde sait que le papayer ordinaire (*Carica Papaya,* L.) a un ovaire uniloculaire à cinq placentas parié-

---

« bord même du follicule, que sont attachés les ovules. » Ces phrases, tirées d'un simple rapport (*Bull. des sc. nat.,* avril 1830, p. 97), et probablement tronquées, ont besoin d'être, en plus d'un endroit, développées et éclaircies; mais on n'y dit point, par exemple, si le réceptacle donne naissance aux placentaires, comme prolongement de lui-même, ou comme organes appendiculaires. Mais ces mêmes placentaires y sont parfaitement indiqués comme distincts de la feuille ovarienne.

taux (1). J'ai trouvé dans les anciennes missions jésuitiques de l'Uraguay un nouveau genre extrêmement voisin du *Carica,* et qui avec lui constituera le petit groupe des Caricées (2). Dans ce genre, que je dédie, sous le nom de *Vasconcellea,* au célèbre P. *Simas de Vasconcellos,* à qui l'histoire du Brésil est si redevable et qui a fait connaître dans ses *Noticias curiosas* les plantes les plus utiles de cet empire, dans ce genre, dis-je, il existe cinq cloisons rayonnantes, unies, comme cela arrive ordinairement, à un axe central, et cependant les placentas, égaux en nombre à celui des cloisons, sont pariétaux comme ceux du *Carica* (3).

---

(1) Voir mon *Mémoire sur les Cucurbitacées,* les *Passiflorées* et les *Nandhirobées*, p. 55, ou dans les *Mémoires du Muséum,* vol. IX.

(2) J'ai montré (*Mém. cucurb.,* p. 10 et suiv., ou dans les *Mém. Mus.*, IX), que le papayer avait des rapports avec une foule de groupes différents, et je disais alors que la place de cette plante me paraissait encore incertaine, pour ce qui regarde les caractères de la végétation. La famille des Urticées réclame entièrement le *Carica*, et leurs affinités sont encore confirmées par le goût qu'un certain *Bombyx* du Brésil a pour les feuilles du papayer. Quant aux caractères de la fructification, je partage tout à fait actuellement l'opinion de M. A. Richard (*Dict. class.* XIII, 32), qui pense que le papayer doit être rapproché des Passiflorées. Cependant, pour indiquer, par les coupes, des proportions de rapports aussi égales que possible, je ne ferais pas entrer le *Carica* dans les Passiflorées; mais je placerais le groupe des Caricées entre les Nandhirobées et les Passiflorées. (Voir ma *Série linéaire* dans les *Mém. Mus.* XIV, 124).

(3) Puisque dans les plantes dont il s'agit, il existe cinq placentas pariétaux alternes, avec autant de cloisons, je n'ai pas besoin de faire observer que celles-ci n'ont rien de commun avec ces fausses cloisons incomplètes, qui, suivant M. A. Richard (*Dict. class.* XIII, 32), sont formées dans quelques espèces par des placentas très-proéminents.

Mais il n'est pas nécessaire de choisir un exemple de placenta pariétal avec des cloisons rayonnantes, dans une plante qui ne se trouve point en Europe : un des genres les plus nombreux et les plus répandus chez nos jardiniers présente dans une partie de ses espèces le même caractère que le *Vasconcellea ;* c'est le *Mesembryanthemum.* Dans ce genre il existe, comme l'on sait, un fruit multiloculaire. Les botanistes les plus illustres, Adanson, Jussieu, et récemment de Candolle, disent (1) de toutes les espèces, que leurs semences sont attachées à l'angle interne des loges. Il en est réellement ainsi de divers *Mesembryanthemum*, et il faut l'avouer, l'on pouvait facilement se méprendre sur l'attache de ceux-ci; les placentas ne sont point axiles : en effet, dans ces derniers, les ovules très-nombreux remplissent avec leurs cordons la cavité de la loge, et ceux-ci, fort allongés, fort grêles, diversement courbés, déguisent le véritable point d'attache. Cependant, en écartant les causes d'illusion, en coupant des tranches horizontales et les laissant un peu sécher, on reconnaît sans peine que dans les *Mesembryanthemum* les semences ne naissent pas toujours à l'angle interne, mais que souvent elles sont fixées à un placenta pariétal, très-gros et presque cylindrique. Si, par exemple, les placentas sont axiles dans les *Mesembryanthemum noctiflorum et splendens,* ils sont certainement pariétaux chez les *M. helianthoides*, *verruculatum*, *echinatum*, *hispidum*, *incomptum*, *conspicuum*, *mucroni-*

---

(1) Adans. *Fam.* II, p. 241. — Juss. *Gen.* 315. — D. C. *Plant. gr.*, et *Prod.* III, p. 415.

ferum, *bicolorum*, *violaceum*, *deltoides* (1). En même temps, des coupes transversales faites dans l'ovaire de ces dernières espèces prouvent que les loges y sont formées comme celles des espèces à placentas axiles, par les bords rentrants des valves, ou, si l'on veut, par les bords soudés des feuilles ovariennes; et dans le bouton du *M. conspicuum,* la substance de ces bords revient même vers la circonférence en formant une lamelle stérile, sorte de demi-cloison. L'identité des loges des espèces à placentas axiles, et de celles à placentas pariétaux, est encore démontrée par une égale alternance

(1) Dans mon premier Mémoire sur le placenta central, imprimé en 1816, j'avais dit : « Ceux des ficoïdes dont les semences sont portées sur « les parois de la capsule, n'ont pas moins un fruit à plusieurs loges (p. « 50); » et plus loin : « Tous les ficoïdes ont un fruit à plusieurs loges; mais « parmi eux il est des espèces où les ovules sont attachés dans l'angle « interne des loges, et d'autres où, malgré l'existence des cloisons, ils « sont portés sur la paroi du péricarpe (p. 83). » Il n'est pas étonnant que les botanistes n'aient donné aucune attention à ces deux passages, parce que j'avais omis d'indiquer sur quel genre et quelles espèces mes observations ont été faites: je réservais les détails de ces observations pour une une Revue de *ficoïdes,* que d'autres travaux, des souffrances cruelles, mes longs voyages, et toutes les misères qui en ont été le résultat, m'ont empêché de publier, aussi bien que divers ouvrages pour lesquels j'avais recueilli des matériaux considérables. De tous les auteurs que j'ai pu consulter, M. Caffin est le seul qui ait, après moi, indiqué des placentas pariétaux dans les ficoïdes; mais il a trop généralisé, car, dans cette famille, il ne voit point de plantes à placentas axiles (*Exposition méthodique,* etc.; Paris, 1822, p. 67). Je répéterai au reste que je dois à M. Dutour de Salvert la première indication des placentas pariétaux dans les *Mesembryanthemum.*

des cloisons avec les styles, alternance qui, comme l'a fait observer Louis Claude Richard (1), peut se rencontrer quand les cloisons sont *fausses* (Richard), mais qui coïncide toujours avec les cloisons *vraies* (Rich.), résultat des bords soudés et rentrants des bords (2).

Il est fort remarquable qu'un caractère aussi rare que le passage des cordelettes séminifères ou nervules par le milieu des feuilles ovariennes, se rencontre dans certaines espèces d'un genre qui ne saurait être divisé, et où, chez d'autres espèces, l'on trouve des placentaires fixés aux bords des feuilles, et par conséquent axiles. Mais il y a plus : une espèce du genre *Mesembryanthemum* présente tout à la fois dans son ovaire

---

(1) *An. fr.* 16 et 17.

(2) Cette expression due à M. de Jussieu, mais qu'il n'avait pas assez généralisée, peint assez bien la composition des cloisons, telle que la conçoivent MM. Brown, de Candolle, Mirbel, etc., et telle qu'elle est en effet. L'illustre Louis Claude Richard avait cru devoir la critiquer; mais réellement, il n'avait guère fait que la traduire en d'autres termes, lorsqu'il avait dit que « toute vraie cloison était formée de deux processus lamelli« formes de l'endocarpe adossés et soudés entre eux par un prolongement « fort mince de sarcocarpe (*An. fr.* 16). » Cette définition ne peut jamais être appliquée aux cloisons fausses; et comme l'expression de Jussieu en est le véritable équivalent, elle ne saurait leur être appliquée davantage: il me semble donc qu'on ne doit pas dire, comme l'a dit l'auteur des nouveaux *Éléments de Botanique* (3e éd. p. 333), livre très-bien fait et éminemment utile, que les fausses cloisons peuvent être produites par les bords rentrants des valves. Au reste, les fragments qui nous sont connus d'un écrit de M. A. Richard, dont on doit vivement désirer la publication (*Mémoire sur le trophosperme*), prouvent assez que le savant auteur n'a plus les mêmes idées sur le bord rentrant des valves.

des placentas axiles et des placentas pariétaux. L'ovaire du *Mes. liguliforme* (Hort. Par.) se divise, comme l'on sait, en un assez grand nombre de loges. Lorsqu'on coupe cet ovaire horizontalement, vers le milieu de sa longueur, on voit que dans chaque loge il existe un placenta pariétal, proéminent et cylindrique; mais, en outre, il en est un autre à l'angle interne de la loge, et ce dernier paraît assez évidemment formé par les bords rentrants et confondus des deux cloisons voisines. A leur base, les deux placentas d'une même loge, l'axile et le pariétal, se soudent; ils forment une sorte de cloison séminifère sur toute sa surface; et ce qu'il y a de remarquable, c'est que cette fausse cloison, composée dans son épaisseur de plusieurs couches est beaucoup moins mince que la cloison véritable, au-dessus du point où les placentas se séparent, la cloison véritable prend plus d'épaisseur, et il est bien évident que les deux placentas ne sont point dus à une sorte de brisement d'un placenta unique et prolongé vers l'axe, comme ceux des Papavéracées, car le placenta pariétal est couvert de cordons ombilicaux sur toute la périphérie de sa surface cylindrique. Ce même placenta pariétal est arrondi à son sommet, et là il est partagé en deux lobes par un sillon; ce qui tend à prouver qu'il est de la nature de tout placentaire, quel qu'il soit, d'être formé en deux branches principales. Il existe dans l'espèce qui nous occupe autant de styles stigmatiques à la face interne, qu'il y a de loges, et, conformément à la loi générale (1), ces styles alternent avec les cloisons. A chacun d'eux répond une lamelle

(1) V. Rich. *An. fruit.* 17.

étroite, qui parcourt dans sa longueur toute la route de la loge, se rend de l'angle interne à l'angle extérieur, et doit mettre à la fois les deux placentaires en égale communication avec le stigmate (1).

Tout ce qui précède me paraît démontrer jusqu'à la dernière évidence non-seulement la possibilité du passage des nervules par le milieu de la feuille ovarienne, mais encore l'existence réelle de ce caractère dans plusieurs végétaux. A présent, il s'agit de savoir si ce même caractère, fort rare, se rencontre chez les Résédacées, ou si leurs placentas, comme ceux des *Hypericum* uniloculaires, des *Viola,* des *Passiflora,* des *Datisca,* sont composés de deux moitiés de placentas appartenant chacune aux bords des deux feuilles ovariennes contiguës.

M. Brown ne s'exprime pas avec assez de détail (2) pour qu'on puisse former sur sa manière de voir des conjectures plausibles; mais d'un passage où M. de Tristan (3), devançant l'époque à laquelle il écrivait, compare les valves du réséda aux carpelles solitaires, il résulte que, selon cet habile observateur, les placentas seraient portés sur le milieu d'une valve simple, ou, pour me servir d'autres termes, que les placentaires passeraient par le milieu de la feuille ovarienne.

Dans les carpelles où la feuille est entièrement fermée par le rapprochement de ses bords séminifères, son milieu dessine

(1) Cette lame n'existe pas seulement dans le *M. liguliforme*, je l'ai même vue, dans une autre espèce, descendre dans la loge, et former une cloison qui pourtant ne divise que la partie supérieure.

(2) *Obs. Oudn.*, 23.

(3) *Mém. aff. Res.* 5, ou dans les *Annales du Muséum*, vol. XVIII.

une courbure arrondie entièrement vide. Lorsque les bords ne se rapprochent pas tout à fait, ce qui a lieu dans les ovaires à placentas pariétaux, la même courbure se dessine encore, et c'est elle qui forme les lobes ou angles obtus du *Datisca* et du *Passiflora*. Si les placentaires passent par le milieu de la feuille, il est clair qu'ils doivent se trouver au milieu de la courbure; si, au contraire, ils passent par les bords de la feuille, ils doivent être alternes avec elle.

Voyons ce qui a lieu chez les résédas : dans le *luteola*, les limites du carpelle me semblent parfaitement indiquées par sa courbure; mais celle-ci est vide comme chez le *Datisca*, la capucine, les euphorbes, les myrtes, les scrofulaires, etc., et par conséquent on pourrait dire que les placentas sont formés par les bords de deux feuilles contiguës. L'ovaire du *mediterranea* est à trois angles aigus, et les placentas sont placés au milieu de ses faces. On n'observe rien ici de cette courbure arrondie qui se forme ordinairement dans les carpelles fermés; cependant une sorte d'analogie tendrait, ce me semble, à faire considérer les angles aigus comme le milieu des feuilles, et les placentas comme marginaux. L'ovaire des *Reseda Phyteuma* et *odorata* est à six angles, dont trois répondent aux placentas et trois aux stigmates, et il ne fournit aucune indication bien claire. Quant au *R. lutea*, les lobes de son ovaire sont à peu près aussi bien marqués que ceux du *R. luteola*; mais les placentas, au lieu d'être alternes avec ces mêmes lobes, sont placés dans leur partie moyenne, et par conséquent on doit penser qu'ici les nervules sont unis au milieu de la feuille ovarienne. Ainsi, à ne consulter que le caractère qui vient de m'occuper, il semblerait, sauf les causes d'illusions et d'erreur, que les deux modes de placentation,

qui existent bien certainement dans le *Mesembryanthemum*, se retrouvent chez les Résédacées. Je vais examiner à présent quelles conclusions l'on peut tirer d'autres caractères.

Nous avons vu que la déhiscence des résédas s'opérait par le milieu des têtes de l'ovaire, et que la valve, qu'elle soit considérée comme représentant une feuille ovarienne unique, ou qu'on la regarde comme formée de deux moitiés de feuilles soudées, était séminifère dans son milieu. Si le sommet de la capsule d'un réséda était parfaitement plane, il aurait pu se partager en trois valves exactement triangulaires, et, à leur point de rencontre, on aurait vu trois stigmates, dus chacun, comme cela a généralement lieu, à l'extrémité d'une même feuille ovarienne. Mais le sommet de l'ovaire des résédas n'est point plane; il présente trois têtes ascendantes, et chaque valve, composée à son sommet de deux moitiés d'autant de têtes et de l'espace compris entre ces deux moitiés, ne saurait être uniquement triangulaire. Ce dernier espace le sera sans doute; mais les deux portions latérales qui proviennent des deux têtes, ne pouvant naturellement être continues avec l'espace intermédiaire, présenteront deux lobes latéraux : par conséquent, *l'extrémité des valves du réséda est véritablement trilobée;* et si l'existence des lobes latéraux est moins facile à reconnaître dans le fruit que dans l'ovaire, c'est que les têtes de ce dernier ne prennent pas, durant sa maturation, un accroissement proportionné à celui du reste du péricarpe. Si nous admettons que le placenta soit le milieu de chaque feuille ovarienne, et que le milieu de chaque tête stigmatique indique le bord de cette feuille; si, en même temps, nous supposons que l'on veuille rapprocher les deux

bords de la feuille, pour former un carpelle simple, il est clair que les trois lobes terminaux de la feuille ovarienne se trouveront confondus au sommet du carpelle; que celui-ci sera surmonté d'un seul stigmate, formé de la moitié de stigmate portée par un des bords de la feuille et de la moitié portée par l'autre bord; et qu'enfin nous aurons une coque ou carpelle semblable à l'extérieur à la plupart des carpelles connus, à celui, par exemple, des Renonculacées polyspermes. Mais si nous supposons que le stigmate actuel indique le milieu de la feuille ovarienne trilobée et la ligne moyenne des deux placentas les plus voisins des bords de la même feuille; si nous supposons ensuite, par la pensée, que l'on rapproche ces bords pour former un carpelle simple, nous aurons à l'extérieur une tête stigmatique déjà toute formée, et à l'intérieur une seconde tête non stigmatique, composée des deux lobes dont se termineraient les deux bords de la feuille. Or, un carpelle simple à deux têtes, l'une extérieure stigmatique et l'autre intérieure non stigmatique, est sans exemple dans le règne végétal. Ainsi, nous avons ici une forte induction contre l'opinion qui tendrait à nous faire considérer les nervules des résédas comme passant par les bords des feuilles; le stigmate, tel qu'il est, comme répondant à leur milieu, et chaque placenta comme composé de deux moitiés appartenant à des feuilles différentes.

Mais, dira-t-on, si vous admettez que ce soit le milieu de la feuille qu'occupent les placentas, alors les stigmates, tels qu'ils sont, se trouveraient formés de deux moitiés de stigmate, dont l'une appartiendrait à l'un des bords d'une feuille ovarienne, et l'autre au bord de la feuille contiguë, et géné-

ralement, au contraire, les styles et les stigmates sont dus à la partie terminale d'une même feuille (1). Cette objection n'est point sans vérité; mais dans le *Viola,* et surtout dans les *Hypericum* uniloculaires, il faut bien regarder les placentas, tels qu'on les voit, comme appartenant aux bords soudés de deux feuilles différentes. Pourquoi n'en serait-il pas quelquefois de même des stigmates? D'ailleurs, on pourrait probablement dire avec raison que ces derniers doivent leur origine autant à la rencontre des deux bords de la feuille ovarienne qu'à son milieu même.

Ici, je crois pouvoir consigner une observation qui a quelque importance. M. Louis-Claude Richard a dit que les cloisons véritables (2) étaient alternes avec les styles ou les stigmates : l'auteur de l'*analyse du fruit* n'a point expliqué ce fait; mais l'on sent qu'il doit nécessairement être exact, puisque chaque style ou stigmate est la prolongation du milieu de la feuille ovarienne, et que ce milieu alterne nécessairement avec les bords, qui sont l'origine des cloisons. Mais avec la même raison que l'illustre professeur a établi la loi qui précède, on peut, je pense, établir aussi que, dans les ovaires uniloculaires, les styles ou les stigmates sont alternes avec les placentas (3). En effet, les styles terminant, dans le plus grand nombre de cas, la feuille étalée, doivent répondre

---

(1) V. Turp., *Ess. Ic.*, p. 24.

(2) *An. Fr.*, 17.

(3) Ex. : *Drosera*, *Datisca*, *Passiflora*, *Reseda*, *Ochradenus.* On peut citer, comme on le verra, pour exception, les Crucifères et une partie des Papavéracées.

à son milieu vide, et par conséquent alterner avec les bords séminifères; chez les résédas, ils terminent probablement les bords, et par conséquent ils alternent avec le milieu, chargés de graines.

Revenons aux faits qui paraissent militer en faveur du passage des nervules ou cordelettes séminifères par le milieu des feuilles ovariennes dans les Résédacées. MM. Brown et Dunal ont montré que, dans les fleurs où le nombre des pétales était égal à celui des carpelles, ces derniers étaient opposés aux pétales. Chez les *R. Phyteuma* et *lutea*, j'ai vu les trois têtes stigmatiques de l'ovaire alterner avec les pétales; et si cet ovaire n'offrait aucune suppression, il serait à six têtes alternes avec les six parties de l'androcée extérieur. Dans le cas où nous admettrions que les placentas, qui sont alternes avec les têtes stigmatiques, formeraient le milieu de la feuille ovarienne, cette feuille, supposée fermée et à l'état de coque ou carpelle simple, serait, suivant la loi découverte par Brown et Dunal, opposée aux pétales. Mais si nous supposions que les nervules passassent par les bords de la feuille, la tête stigmatique répondrait au milieu du carpelle; or, nous venons de voir que cette tête était alterne avec les pétales; par conséquent, dans le cas supposé, la loi que je viens de rappeler se trouverait intervertie.

Au reste, qu'est-il besoin de recourir au raisonnement et à des observations indirectes pour découvrir ce que seraient les feuilles ovariennes des résédas dessoudés et à l'état de carpelles simples? La nature elle-même a pris soin de nous éclairer sur ce point, en plaçant dans une espèce de la famille des Résédacées, des carpelles au moins aussi distincts que ceux des renoncules, des potentilles ou des *Sedum*. Si j'examine

dans la jeune fleur le gynécée (Rœp.), ou verticille femelle du *Reseda sesamoides* de Linné, l'*Asterocarpus* de Necker, de Candolle et Duby, j'y trouve cinq ou six ovaires fort petits, portés chacun sur un pédicule particulier extrêmement court. Ces ovaires sont comprimés et très-irrégulièrement elliptiques; leur sommet est fort arrondi; leur bord extérieur, celui qui regarde les pétales, est arqué; leur bord intérieur, celui qui regarde le centre de la fleur, est à peu près rectiligne, et le style latéral continue ce dernier bord. J'ai donc ici, à de légères nuances près, des carpelles ou ovaires simples, semblables au dehors à ceux des renoncules. Cependant l'intérieur des ovaires de renoncules offre un ovule attaché au-dessous du style du côté rectiligne, celui qui est tourné vers le milieu de la fleur; et au contraire, dans les ovaires du *Reseda sesamoides,* je trouve l'ovule suspendu dans l'angle de la loge qui regarde la corolle. D'après les idées parfaitement exactes de Brown, Mirbel, etc., les bords de la feuille ovarienne sont toujours tournés vers l'axe de la fleur; par conséquent, dans les renoncules, etc., l'ovule est attaché sur les bords de la feuille ovarienne, et au contraire, celui du *Reseda sesamoides* l'est au milieu de la feuille. La plus sévère analogie, fortifiée par tous les raisonnements que j'avais faits d'abord, doit donc faire considérer, dans les résédas à fruit polycéphale (Mirb.), chaque placenta comme occupant le milieu d'une feuille ovarienne; et si l'objection que j'ai tirée plus haut de la structure de l'ovaire du *Reseda luteola* prévalait auprès de quelques botanistes, il faudrait dire du moins, je le répète ici, que, dans les résédas comme dans les *Mesembryanthemum,* les nervules s'unissent tantôt au milieu et tantôt au bord des feuilles ovariennes.

Il n'y a pas même moyen de supposer que, dans le *Reseda sesamoides*, c'est l'ovaire et non l'ovule qui a une position inverse. Si, en effet, nous supposons l'ovaire retourné sur son pédicille, l'ovule, il est vrai, regarderait le centre de la fleur; mais il n'en est pas moins vrai que, même alors, il ne paraîtrait point attaché au bord de la fleur ovarienne, puisque, dans tout carpelle isolé, ce bord est plus rectiligne que celui formé par le milieu de la feuille, et se continue dans le style ou le stigmate; tandis que l'attache de l'ovule du *R. sesamoides* répond, comme on l'a vu, au côté arqué du carpelle, et que ce même ovule n'est point immédiatement fixé au-dessous du style (1). J'ai montré l'analogie du carpelle simple du *R. sesa-*

---

(1) « La transposition apparente des placentas du *R. sesamoides*, dit « M. Brown (*Obs. Oudn.*, 33), si bien décrite par M. de Tristan, me « paraît nécessairement liée avec l'extrême brièveté de la base indivise de « l'ovaire; car, en supposant cette base allongée, les placentas deviendraient « pariétaux, et les ovules actuellement renversés prendraient la direction « ordinaire dans la famille. » Je me défie toujours de moi-même, quand je me trouve en opposition avec M. Brown; mais ayant habité un pays (la Sologne) où le *R. sesamoides* est extrêmement commun, j'ai examiné cette plante à plusieurs époques; je l'ai encore sous les yeux dans ce moment, et ce que je vois ne s'accorde pas parfaitement, je l'avoue, avec ce que la phrase de l'illustre Anglais semblerait exprimer. « La semence du « *sesamoides*, selon M. de Tristan, n'est point, comme dans les Renoncu- « lacées, insérée sur le bord de la valve vers la suture, mais dans l'angle « que forme cette valve pliée en deux. » Ce passage indique clairement que le botaniste orléanais considère l'attache de la semence comme réellement pariétale : cependant, par suite de la singulière inégalité d'accroissement qui a lieu dans le réceptacle commun des ovaires pendant la maturité, ces derniers se renversent; ils finissent par paraître en quelque sorte couchés

moides avec les feuilles ovariennes (telles que je les conçois) des résédas à fruit polycéphale. La ressemblance s'étend jusqu'aux plus petits détails. Il est vrai qu'il n'existe qu'un ovule dans le *Reseda sesamoides* (1), mais il est pariétal et suspendu comme ceux des espèces polycéphales.

On a vu que les bords du sommet des valves, dans les jeunes ovaires des *Reseda lutea, Phyteuma,* etc., étaient simplement rapprochés : chez le *sesamoides,* les bords de la feuille ovarienne sont un peu pétaloïdes, blancs, ciliés ou dentés; même avant la floraison, ils ne contractent aucune adhérence entre eux; mais l'un, plus large que l'autre, le recouvre. A mesure que l'ovule prend de l'accroissement, il tend à écarter ces bords; longtemps même avant la maturité de la graine, ils sont déjà séparés l'un de l'autre, et ils laissent à découvert

---

comme une nacelle, sur le côté auquel est attachée la graine; celle-ci remplit l'espace qui semble être le fond de la nacelle, et M. de Tristan a réellement pu dire, qu'avant sa chute, la semence était fixée contre le fond de la loge; mais alors, ce qui semble le fond de cette dernière n'en est, dans la réalité, que l'angle extérieur. Pour éviter toute cause d'illusion, il faut étudier l'ovaire quand la fleur vient de s'épanouir; alors sa position est celle de tous les ovaires possibles; l'ovule, quoique placé dans un autre angle de la loge que celui des renoncules, est suspendu et pariétal. La base indivise, ou le pédicule de l'ovaire, étant prolongée, empêcherait peut-être le renversement de l'ovaire; mais ce prolongement ne changerait rien à la position de l'ovule; celui-ci reste toujours dans la même position ou à peu près, par rapport au péricarpe, et il est simplement entraîné dans les divers changements de situation que le péricarpe éprouve.

(1) MM. de Candolle et Duby (*Bot. Gall.*, I, 66) disent qu'il en existe un ou deux; comme M. de Tristan, je n'en ai jamais trouvé qu'un, et j'ai fait de la plante dont il s'agit un très-grand nombre d'analyses.

une partie de la jeune graine, sur laquelle ils restent exactement appliqués (1). Cette masse charnue que Brown a signalée le premier au-dessus des placentas des résédas polycéphales (2), et qui, soudant le lobe moyen de la valve avec le placenta, tient ce lobe plus ou moins infléchi; cette masse, dis-je, existe également au-dessus de l'ovule du *sesamoides*, et elle remplit même une partie du péricarpe de chacune des deux moitiés de stigmate qui terminent les lobes latéraux de la feuille ovarienne des résédas polycéphales. Sur chacune de ces moitiés s'étend un conducteur; les deux conducteurs se réunissent au lobe moyen de la valve, dans la masse charnue qui couronne le placenta, et il est bien clair que, si l'on pliait chaque valve pour former un carpelle simple, les trois lobes terminaux s'uniraient intimement, et qu'alors, si les conducteurs ne se confondaient point entre eux, ils se confondraient du moins avec la masse charnue : or, voici ce que j'ai observé dans le *Reseda sesamoides :* au point d'attache de son ovule, ou tant soit peu au-dessus, il existe un petit filet grêle, transparent, roide, qui dès sa naissance s'enfonce dans la masse charnue, et qui, prenant une direction oblique, va aboutir au stigmate ou vers cet organe. Les bords de la valve ou feuille ovarienne des *Reseda Phyteuma, odorata*, etc., portent chacun une moitié de stigmate; et quand l'ovaire du

(1) M. de Tristan a cru que les cils ou denticules des bords des carpelles du *R. sesamoides* se formaient par la déhiscence, mais ils préexistent à cette époque et sont organiques. Ils rappellent ceux que l'on voit sur le pétale naissant, et, conjointement avec leur consistance pétaloïde, ils tendent à prouver l'identité de la feuille ovarienne et des parties de la corolle.

(2) *Obs. Oudn.*, 23.

Reseda sesamoides commence à mûrir, on voit facilement que son stigmate se compose de deux prolongements unis des bords de la feuille ovarienne. Enfin, chaque carpelle du *Reseda sesamoides* est porté par un petit pédicelle latéral; et, dans diverses espèces de résédas chez lesquelles l'ovaire est formé de la réunion de plusieurs carpelles ou feuilles ovariennes, il existe un pédicelle central.

Quoi qu'il en soit de tout ceci, l'existence des trois lobes que j'ai signalés aux valves du réséda serait, ce me semble, un argument de plus en faveur de ceux qui ne voient dans les parties de la fleur que des modifications de la feuille. Celle de la tige des résédas est très-souvent divisée et surtout trilobée, même dans son plus jeune âge; le pétale est à trois divisions, et enfin je trouve trois lobes dans la valve.

Avant de terminer ce paragraphe, je crois devoir faire connaître quelques nuances d'organisation qui se manifestent dans les fruits de quelques espèces de Résédacées.

J'ai vu chez les *Reseda mediterranea, lutea, odorata, Phyteuma,* un placenta parfaitement simple; mais il n'en est pas de même de celui du *Reseda luteola.* Dans cette plante, les têtes de l'ovaire à extrémité stigmatique sont distinctes, dans les deux tiers de la longueur du péricarpe; le lobe moyen infléchi de la valve est soudé avec la partie sur laquelle il se plie, et, s'il n'y avait d'autres ovules que ce qu'il peut en tenir au-dessous de la soudure, le placenta serait monosperme; car l'espace qui se trouve entre le sommet du lobe infléchi et le fond de l'ovaire n'offre guère de place que pour une graine. Il existe cependant plusieurs ovules; mais, au-dessus de l'ovule unique attaché sous le lobe infléchi, le placenta se bifurque; ses deux branches, qui sont séminifères, suivent les deux

bords du lobe infléchi, et remontent même un peu plus haut le long des deux bords voisins des deux têtes stigmatiques les plus voisines.

Une différence beaucoup plus sensible encore se manifeste dans le *Reseda canescens.* Cette plante présente six carpelles, qui ensemble sont portés par un support long et fort grêle; ceux-ci ont une très-grande ressemblance avec les ovaires simples des *Sedum* et des *Crassula;* enfin, ils sont soudés à la base seulement, ouverts du côté qui regarde le centre de la fleur, et hérissés sur les bords ouverts. Ici les semences n'ont été attachées ni sur les bords ouverts, ni sur la partie moyenne des carpelles; mais, entre tous ces derniers, s'élève un placenta arrondi, charnu, fongueux, un peu analogue à celui des fruits de certaines potentilles, et c'est sur lui que sont insérées les semences. Ce réceptacle est en quelque sorte indépendant des carpelles, ou, pour mieux dire, il est commun à tous; leur base s'y rattache latéralement, et par cette base seule le réceptacle et les graines peuvent être mis en communication avec les stigmates. Ainsi donc, la nature semble s'être plu à rassembler dans les Résédacées les genres de placentation les plus différents; le placenta central libre, les placentaires unis au milieu des feuilles ovariennes, et probablement ceux unis au bord des mêmes feuilles.

Dans tous les fruits de Résédacées dont j'ai parlé jusqu'ici, on trouve constamment un péricarpe sec avec cette ouverture de l'enveloppe péricarpique qui se manifeste longtemps avant la maturité des graines, et appartient, selon l'illustre Brown (1), à la famille tout entière. Une plante qu'on ne

(1) *Obs. Oudn.*, 23.

peut assurément exclure des Résédacées, fait pourtant une exception à ce caractère; c'est l'*Ochradenus*, où même, vers l'époque de la maturité, j'ai vu un fruit parfaitement clos, un peu succulent, à un style court, épais, trilobé, surmonté de trois stigmates; à trois placentas pariétaux, qui, au sommet de la loge, partent d'une masse charnue analogue sans doute à celle qu'on voit dans le réséda à la partie supérieure de chaque placenta (1).

Peut-être demandera-t-on à présent si les différences très-grandes qui existent entre les diverses espèces de résédas, et dont je viens de signaler quelques-unes, exigent que l'on divise ce genre, ou s'il faut le laisser tel qu'il a été formé par les maîtres de la science. Au point où la botanique est parvenue, la solution d'une telle question est presque une puérilité. Hacher un peu plus ou un peu moins le tableau de la nature, est, ainsi que l'a fait observer un habile botaniste, une affaire de goût (2), comme j'ai déjà eu occasion de le faire remarquer ailleurs (3). On imaginerait sans peine, dans une foule de cas, des coupes différentes de celles que nous admettons, et il serait fort difficile de décider laquelle de toutes les combinaisons que l'on peut former mérite la pré-

---

(1) L'*Ochradenus* a été découvert en Égypte par le savant professeur Delile (Voir *Flore d'Égypte*), qui a bien voulu communiquer un fruit et des fleurs. Si le savant A. Richard avait eu comme moi l'occasion d'examiner avec détail ces diverses parties, il n'eût certainement pas dit (Dict. class. XIV, p. 513) que l'*Ochradenus* ne différait du réséda que par une légère différence de consistance dans le péricarpe.

(2) Turp. *Icon.* 15.

(3) *Histoire des plantes du Brésil et du Paraguay.*

férence. Pour ne pas changer sans cesse, et multiplier les noms à l'infini, il est donc bon de s'en tenir à ce qui a été fait par les fondateurs de la botanique moderne, toutes les fois qu'on n'y trouve aucune erreur. On peut par conséquent, comme l'a pensé Brown (1), laisser subsister le genre *Reseda* tel que l'avaient conçu Linné et Jussieu; mais il me semble évident qu'il ne faudrait pas y faire rentrer le genre *Ochradenus* de Delile, puisque les résédas de Linné et de Jussieu sont caractérisés par une capsule ouverte à son sommet, et que la plante égyptienne a un fruit parfaitement clos. A plus forte raison, cette plante ne doit-elle pas entrer dans le genre *Reseda*, si, conformément aux idées de MM. de Candolle et Duby (2), on croit devoir le diviser d'après les différences les plus importantes de l'ovaire et du fruit. Dans ce dernier cas, il est bien évident que, pour être conséquent, il faudrait aussi former un genre particulier du *Reseda canescens*, et alors je proposerais de le caractériser de la manière suivante, sous le nom de *Caylusea*, emprunté au célèbre antiquaire qui a écrit une dissertation sur le *Papyrus*, l'une des plantes les plus fameuses de la contrée où naît également l'espèce dont il s'agit ici :

CAYLUSEA. — Calyx 5-partitus. Petala 5, dupla. Nectarium 5-lobum. Stamina subnumerosa (3). Carpella 6, stipiti longo gracilique insidentia, basi coalita, margine interiori aperta,

---

(1) *Obs. Oudn.* 22.

(2) *Bot. Gall.*, p. 66 et 67.

(3) Linné en indique 11, Vaillant (Herb.) 10 à 18; quant à moi, j'en ai compté 14.

vacua. Ovula receptaculo centrali subhæmispherico carpellis interposito inserta (1).

§ II.

Du côté normal de la fleur des résédas.

Après avoir étudié à peu près, indépendamment les uns des autres, tous les verticilles floraux des résédas, nous allons jeter un coup d'œil sur leur ensemble. La fleur de ces plantes est irrégulière; mais toute fleur irrégulière conserve un côté normal, et il est bon de rechercher quel est ce côté dans le réséda.

Un savant qui a rendu à la philosophie de la science les plus éminents services, M. Turpin, a fait observer avec juste raison que la tendance à un plus grand développement se manifestait de l'intérieur à l'extérieur (1), et c'est effectivement ce que l'on observe chez les Lentibulariées, les Acanthées, les Scrofularinées, les Orobanchées, les Solanées, les Bignonées, les Dipsacées, les Valérianées, les Composées, etc. Mais M. Moquin et moi nous avons déjà montré que cette loi n'était pas générale; nous avons déjà dit que si, dans les Polygalées, le côté le plus développé se trouvait à la partie la plus voisine de la bractée, ce même côté se voyait, chez les

---

(1) Je n'indique ici que les caractères purement distincts du *Caylusea*, comme MM. de Candolle et Duby ont fait pour leurs genres *Reseda* et *Asterocarpus*.

(2) Turp. *Icon.* 107.

Légumineuses, à la partie la plus rapprochée de l'axe de l'inflorescence (1), et M. Turpin lui-même a reconnu que les Papilionacées formaient une exception à la règle qu'il a si bien établie (2). Je n'examinerai pas si le côté le plus développé est toujours en même temps le côté normal ; je n'examinerai pas si, lorsque je trouve, par exemple, que les pétales intérieurs des fleurs de la circonférence, dans les Ombellifères, sont semblables à tous les pétales de ces fleurs, que M. Turpin, avec raison, déclare symétriques ; je n'examinerai pas, dis-je, si, dans un tel cas, la partie la plus développée de la fleur forme son côté normal (3). Ce qu'il y a de certain, c'est que les Résédacées offrent, comme les Légumineuses, une exception à la loi proclamée par l'auteur de l'*Iconographie*, que le côté le plus développé de la fleur

---

(1) Second mémoire sur les Polygalées dans les *Mem. Mus.*, vol. XIX.

(2) Le genre *Trigonia* forme une exception absolument semblable à celle que présentent les Papilionacées. J'ai pu jeter quelque obscurité sur ce point de botanique, lorsque avec M. Alfred Moquin j'ai parlé assez récemment du genre *Trigonia* ; mais j'étais éloigné de mes notes et de mes collections, et n'avais sous les yeux que quelques fleurs sèches détachées de leur panicule. Aujourd'hui je lèverai, je crois, tous les doutes en copiant textuellement dans mes manuscrits la description d'une des espèces de *Trigonia* qui croissent à Rio-Janeiro, description que j'ai faite dans le pays même sur des échantillons frais : *Corolla* 5-*petala, irregularis, papilionacea ; petalum superius* (vexillum), *latius, retusum, marginatum, medio barbatum, basi gibbum ; lateralia duo* (alæ) *minora subspatulata, apice vix concava, basi barbata ; inferiora duo* (carina) *conniventia, concava, marginata, glabra.*

(3) Toutes les questions relatives a l'irrégularité sont résolues dans un mémoire que M. Alfred Moquin prépare sur ce sujet.

est le plus voisin de l'axe, et qu'en même temps, comme dans les Papilionacées, le côté le plus développé est le côté normal ; je vais démontrer à la fois l'une et l'autre de ces propositions en rappelant quelques détails.

Les deux pétales supérieurs, non-seulement sont plus grands que les autres, mais encore ils sont semblables entre eux et parfaitement symétriques, puisque, liés sur eux-mêmes dans leur milieu, ils offriraient deux moitiés égales ; au contraire, les pétales latéraux sont irréguliers, et les intérieurs sont fort petits et avortés. A la partie de la fleur qui regarde la bractée, le limbe des écailles nectariennes avorte ; mais du côté de l'inflorescence, ce même limbe se développe, et conserve sa position naturelle, celle de l'alternance. Enfin si, dans le nombre type des étamines, il s'opère chez le *Reseda alba* quelque avortement, c'est à la partie extérieure, celle qui est tournée vers la bractée.

§ 3.

Comparaison de la fleur des Résédacées avec la fleur type des dicotylédones. Considérations sur les androcées intérieur et extérieur.

A présent que nous connaissons dans les moindres détails la fleur des résédas, il nous sera facile d'en comparer les diverses parties avec les organes floraux des autres plantes. Cette fleur se compose, comme on l'a vu, 1° du verticille calicinal ; 2° d'un verticille de pétales alternes avec le calice ; 3° d'un second rang de pétales opposé au premier et soudé avec lui ; 4° d'un verticille d'écailles nectariennes alternes avec

le double rang de pétales; 5° des étamines; 6° du gynécée. Maintenant voyons ce qui constitue la fleur, que, selon M. Robert Brown et moi, on doit considérer comme le type, ou du moins comme l'un des types principaux des dicotylédones. Celle-ci présente : 1° un calice; 2° une corolle composée d'autant de parties alternes avec celles du calice qu'il y a de divisions à ce dernier; 3° des étamines opposées aux pétales et dont le nombre correspond au leur; 4° des étamines alternes avec les pétales et égales en nombre à celui de ces derniers; 5° le nectaire; 6° le gynécée. Donc nous avons dans la fleur du réséda autant d'ordres de parties qu'il en existe dans la fleur-type, et si, pour établir une comparaison exacte, nous mettons en regard ces différents ordres de parties suivant le rang qu'ils occupent sur le réceptacle floral, nous formerons le tableau suivant :

Fleur-type.	Fleur de réséda.
1° Calice.	1° Calice.
2° Pétales alternes avec le calice.	2° Pétales alternes avec le calice.
3° Étamines opposées aux pétales.	3° Second rang de pétales opposé au premier.
4° Étamines alternes avec les pétales.	4° Verticille d'écailles nectariennes alternes avec le double rang de pétales.
5° Nectaire.	5° Verticille staminal.
6° Gynécée.	6° Gynécée.

On voit par ce tableau que le calice, la corolle proprement dite et le gynécée occupent la même place dans la fleur du réséda et la fleur-type : mais le second rang de pétales du réséda répond aux étamines opposées de la fleur-type; les

écailles nectariennes aux étamines alternes; et enfin le verticille staminal s'est placé dans le réséda là où l'on voit un nectaire dans la fleur-type. Donc, c'est avec raison qu'en commençant ce mémoire, j'ai avancé que l'extrême mobilité de l'organisation végétale permettait à diverses parties de la fleur de changer de place entre elles, comme au reste un botaniste éminemment philosophe, M. le docteur Dunal, l'avait déjà démontré dans ses Considérations générales sur les organes floraux, ouvrage que j'ai déjà eu occasion de citer, et qui offre une mine féconde d'idées neuves et ingénieuses.

Un autre botaniste qui marche dignement sur les traces de l'illustre Brown, a donné au verticille staminal le nom d'*androcée* (1), expression qui sera très-commode dans la comparaison des diverses fleurs et l'étude de leurs métamorphoses. M. le docteur Dunal s'est empressé d'adopter ce nom; mais sentant combien les verticilles, qui se trouvent entre le calice et le gynécée, ont de rapports entre eux, et sachant avec quelle facilité ils changent de place, il a étendu le nom d'*androcée* à l'ensemble de ces verticilles, et il a distingué avec beaucoup de précision deux *androcées;* l'un, *extérieur,* composé dans la fleur-type des pétales et des étamines; et l'autre, *intérieur,* composé dans la même fleur du disque ou nectaire (2). Appliquant donc ces distinctions très-heureuses à la fleur du réséda, nous dirons que, dans cette fleur, l'androcée extérieur est entièrement stérile, tandis

---

(1) Rœper, *Observations sur la nature des fleurs et des inflorescences, dans les Mélanges* de M. Seringe, vol. II, p. 77.

(2) *Cons. fleurs*, p. 129.

qu'il est fertile dans la fleur-type, et que l'intérieur, entièrement stérile chez cette dernière, est tout entier fertile dans les résédas (1). Ici, l'on sera tenté peut-être de me faire une objection que je dois prévenir. Vous avez avancé, dira-t-on, que le second rang de pétales des résédas était analogue aux étamines opposées, et les écailles nectariennes aux étamines alternes des fleurs où les organes mâles sont en nombre double de celui des pétales; mais, dans ces fleurs, les étamines ne forment qu'un verticille, et au contraire le second rang des pétales des résédas et les écailles nectariennes de ces plantes en présentent deux très-distincts. Cela, je dois en convenir, est si vrai, du moins en apparence, qu'ayant examiné même dans le bouton les étamines de plusieurs Caryophyllées, j'ai reconnu qu'elles formaient un seul cercle. Cependant, si j'ai des étamines devant les pétales des fleurs où les organes mâles sont en nombre double de ces mêmes pétales; si, d'un autre côté, j'ai un second rang de pétales devant ceux plus extérieurs du réséda, je dois, ce me semble, conclure que les étamines opposées des unes sont analogues aux pétales opposés des autres. M. Rœper regarde (2) ces étamines opposées comme étant une dépendance immédiate des pétales devant lesquels elles sont placées, et il explique même par cette considération la position plus extérieure de

---

(1) Ce que je dis dans ce paragraphe vient à l'appui de cette espèce d'aphorisme établi par M. Dunal : « Lorsque l'androcée extérieur n'est composé que d'organes stériles, les étamines se trouvent à la place du disque « hypogyne de la plupart des auteurs (*Cons. fleurs*, p. 38). »

(2) *Bals.*, 37.

cinq des dix anthères des *Oxalis* (1). Avant cet auteur, M. Dunal s'était exprimé à peu près de la même manière; les pétales et les étamines opposées ne sont pour lui qu'un

---

(1) *Bals.*, 37. — A propos des *Oxalis*, je ne puis m'empêcher de revenir ici sur un caractère qu'à leur occasion M. Pelletier d'Orléans et moi nous avons assigné (*Plantes usuelles*, LXII, 3 et 4) à l'arille, celui de *n'être jamais sans ouverture*. Un savant professeur a jeté du doute sur cette espèce de définition, en disant que les recherches récentes faites sur la structure de l'ovule, notamment celles de M. Mirbel, prouvaient que la définition dont il s'agit peut s'appliquer aux autres enveloppes (A. Juss. *Mus.* XIX, 179). Cela est vrai, s'il s'agit de l'ovule; cela est si vrai, qu'à l'époque où je réunissais des matériaux pour une *Histoire des pistils et des fruits des plantes de la France*, je décrivais comme un arille la primine que j'avais découverte dans un asphodèle. Cependant, s'il est incontestable que le caractère assigné par M. Pelletier à l'arille se retrouve dans la primine et la secondine, il n'en est pas moins certain qu'aujourd'hui ces enveloppes ne sauraient être prises pour un arille, car M. Brown a dit positivement « que dans le jeune âge de l'ovule, l'arille est en général à peine visible, même dans les espèces où il atteint le plus grand développement; » d'ailleurs, comme l'a très-bien observé M. de Mirbel, les enveloppes de l'ovule sont autres que celles de la semence, comme il est facile de s'en convaincre par la lecture de mon article sur l'arille (plumelle, l. c.). Je n'ai parlé de cette partie que développée sur la semence mûre, et non à une certaine époque vague de la vie de la graine. Si donc, pour l'ovule, l'observation de M. Pelletier pouvait laisser quelque doute, je crois que, appliquée à la graine parfaite, elle reçoit une confirmation nouvelle des travaux des modernes; que l'on peut, combinant les idées de Richard père, de Brown et de Pelletier, définir l'arille comme il suit : une expansion du cordon ombilical inférieure au hile, qui se développe postérieurement à la fécondation, demeure ouverte à son sommet. M. Brown a, au reste, entièrement confirmé l'observation de Pelletier, car il distingue l'arille du testa par ces mots : *The arillus is never complete.*

verticille unique (1), et il cite un fait qui tend à prouver que quand les étamines opposées se métamorphosent et deviennent pétaloïdes, comme cela a lieu dans les Résédacées, ces mêmes étamines se rejettent sur un plan plus extérieur et montrent alors toute l'intimité de leurs rapports avec les vrais pétales. La fleur de l'*Arbutus Unedo* a dix étamines qui paraissent disposées sur un seul rang; mais, dans un individu de cette espèce, l'auteur de la *Monographie des Solanum* a vu les cinq étamines opposées aux divisions de la corolle, métamorphosées en lames pétaloïdes, et ces mêmes étamines se trouvaient placées sur un rang plus extérieur que celles qui avaient conservé leurs anthères (2).

Une observation qui est due en partie à M. Lindley (3), et dont la justesse est parfaite, tend d'ailleurs à prouver l'analogie, et pour ainsi dire l'identité des pétales intérieurs et de l'écaille nectarienne développée. C'est que, dans chaque espèce, cette écaille offre la même couleur, la même consistance; en un mot, les mêmes caractères que le pétale intérieur.

---

(1) *Cons. fleurs*, 26.

(2) M. A. de Jussieu (*Mém. Rut.*, 26), après avoir montré que les Diosmées africaines ont des étamines fertiles alternes avec leurs pétales, et des étamines stériles opposées, finit par cette jolie observation, savoir que, dans quelques genres, les étamines ne se développent pas entièrement inégalement. Si, comme je suis porté à le supposer, le défaut d'égalité ou de simultanéité se manifestait d'un côté dans l'ensemble des étamines opposées, et de l'autre dans celui des étamines alternes, ce serait une preuve de plus à apporter en faveur de l'opinion qui tend à faire regarder les étamines alternes et les opposées comme appartenant à deux verticilles différents.

(3) *Coll. Bot.*, XXII.

Passons à présent à ce qui regarde plus particulièrement l'androcée intérieur.

J'ai montré que, dans le *Reseda alba*, il existait réellement cinq étamines opposées aux pétales et cinq alternes avec eux. Ainsi, quoique les organes mâles aient changé de place dans cette espèce comme dans les autres du même genre, ils ne s'écartent, ni pour le nombre ni pour la disposition, de ceux de la fleur considérée par Brown comme le type des dicotylédones. L'androcée extérieur se compose, suivant Dunal, et même suivant les idées de Rœper, de deux verticilles, savoir: cinq étamines opposées aux pétales, et pour ainsi dire liées avec ceux-ci, et cinq étamines alternes avec eux. Or, il existe une disposition absolument semblable dans les dix étamines du *Reseda;* donc il sera naturel de les considérer aussi comme formant deux verticilles. Par conséquent, je trouve ici un nouveau motif pour admettre, avec M. Dunal (1), dans l'androcée intérieur complet et régulier, deux verticilles dont les parties sont pour chacun en nombre égal à celles du calice; et je reconnaîtrai avec le même auteur que les verticilles des deux androcées doivent exactement se correspondre, ce qui veut dire que l'extérieur de l'un est opposé à l'extérieur de l'autre, et l'intérieur de l'un à l'intérieur de l'autre. Il y a plus, les cinq étamines opposées du *Reseda alba* sont évidemment analogues aux pétales intérieurs des *Sauvagesia,* puisqu'elles occupent une place absolument semblable; et, par la même raison, les cinq étamines alternes de la même

(1) *Cons. fleurs*, 93.

plante doivent être analogues aux étamines fertiles des *Sauvagesia* et des *Lavradia* (1) : mais, en prenant l'apparence pétaloïde, les étamines opposées des *Sauvagesia* se sont rejetées sur un plan moins avancé, ou, si l'on veut, plus extérieur que les étamines alternes ; par conséquent, nous avons une preuve de la très-grande analogie que les étamines opposées ont avec les pétales (2), de la tendance que possèdent les étamines, en nombre double de celui des pétales, à se placer sur deux rangs, quand les opposées subissent quelques métamorphoses ; enfin, de l'existence de deux verticilles pour ainsi dire confondus dans celui, en apparence simple, des étamines en nombre double.

De tout ce qui précède il y a encore une conséquence à tirer. S'il existe deux verticilles dans les étamines des résédas, l'androcée intérieur, par ces seules étamines, se trouve nécessairement au complet, puisque, comme l'extérieur, il ne doit pas présenter plus de deux verticilles (3). Ainsi, ce n'est point à lui qu'appartient le nectaire, mais à l'androcée exté-

---

(1) On ne saurait trop recommander à ceux qui voudront comparer les verticilles des fleurs des différents genres, la figure ingénieuse que M. Dunal a publiée à la planche III de ses *Considérations*.

(2) Il ne s'agit que d'une analogie plus marquée ; car tout le monde sait depuis longtemps combien de rapports les étamines en général ont avec la corolle. L'auteur du *Genera* avait déjà fait sentir cette vérité, et M. A. de Jussieu a contribué à la confirmer par une très-jolie observation. Suivant lui, en effet, les pétales manquent souvent dans les fleurs femelles des Euphorbiacées, et existent dans les mâles. (*Mém. Mus.* X, 325.)

(3) *Cons. fleurs*, 118, 129.

rieur (1); vérité qui d'ailleurs a été, ce me semble, démontrée jusqu'à la dernière évidence par la position et l'alternance de la seule écaille nectarienne qui se développe entièrement chez la plupart des espèces; par l'existence de cinq lobes également alternes avec les pétales dans le nectaire du *Caylusea canescens;* en un mot, par tout ce que j'ai dit au paragraphe IV de cet opuscule, et même par la comparaison que j'établis plus haut.

M. Dunal a indiqué comme l'un des caractères de l'androcée intérieur fertile, d'avoir des anthères extrorses; mais il est bien loin de regarder ce caractère comme général. Les Résédacées sont du nombre des plantes qui offrent une exception; car la face de leur anthère est bien certainement tournée vers le pistil, et je dirai même en passant que les passiflores, qui ont, comme les résédas, un androcée extérieur fertile, présentent la même exception qu'eux. M. Dunal, en parlant des premières de ces plantes, leur attribue des anthères extrorses, et réellement ces anthères semblent telles, lorsqu'on les examine seulement dans la fleur; mais, comme M. de Candolle l'a très-bien fait observer en deux mots, il n'y a ici qu'une

---

(1) On pourrait conclure de deux passages des *Considérations* de M. Dunal *sur la fleur* (24 et 94), qu'il aurait eu l'idée de regarder le nectaire des résédas comme appartenant à l'androcée extérieur; mais il ne se livre en aucune manière à l'examen de ce genre, il ne le nomme même pas dans son texte, et s'il cite le *R. Phyteuma,* c'est tout à fait en passant, dans de simples notes, et confondu, comme exemple, avec plusieurs autres plantes. Au reste, il est bien clair que tout ce que je dis ici sur le point de botanique dont il s'agit n'est que la conséquence rigoureuse des doctrines de l'auteur de la *Monographie des Solanum.*

simple apparence. Si l'on se donne la peine d'ouvrir le bouton d'une grenadille, on verra que l'anthère est alors dans une position parfaitement droite et incontestablement introrse. La partie supérieure du filet est beaucoup plus mince et plus grêle que la partie inférieure, et il est à remarquer que la portion de l'anthère qui se trouve au-dessus du point d'attache est plus longue, et par conséquent plus lourde que celle qui est au-dessous. Avant l'épanouissement de la fleur, l'anthère est maintenue dans sa position naturelle par l'enveloppe florale qui l'entoure; mais, aussitôt que cette enveloppe s'étale, la partie de l'anthère supérieure au point d'attache agit par son poids sur le sommet mince du filet. Un mouvement de bascule s'opère, le sommet du filet se renverse; la portion de l'anthère supérieure à son attache se jette en arrière, en décrivant un peu plus d'un demi-cercle; elle se porte vers le sol, tandis qu'elle regardait primitivement le point opposé; la portion la plus basse regarde au contraire les ommet de la fleur, et alors l'anthère devient extrorse d'introrse qu'elle était naturellement.

ÉTUDE MICROSCOPIQUE,

COMPARÉE,

De la Barégine de M. Longchamp, observée dans les eaux thermales sulfureuses de Barèges, et de la Barégine recueillie dans les eaux thermales non sulfureuses de Néris (1), *par M. Robiquet.*

PAR M. TURPIN.

Lue à l'Académie royale des Sciences, dans la séance du 4 janvier 1836.

La question de la Barégine, toute simple qu'elle me paraisse en elle-même quand on ne la considère que sous le rapport de ses caractères physiques et d'histoire naturelle, se complique de jour en jour davantage. La cause de cette complication, ou plutôt de cette confusion, vient, je pense, de ce que l'on a négligé de s'entendre, de se communiquer et d'étudier comparativement, sous le microscope, les divers produits auxquels on assignait ou un même nom ou des noms différents.

(1) Dép. de l'Allier.

Dans un mémoire lu à l'Académie le 12 août 1833, M. Longchamp fit connaître une matière glaireuse, incolore, azotée, qu'il avait observée, pour la première fois, dans les eaux thermales sulfureuses de Barèges, où on la voit formant, sur les parois des réservoirs, des enduits de deux ou trois pouces d'épaisseur, et à laquelle il donna le nom trop exclusif de *Barégine*. Il en signala parfaitement les caractères physiques saisissables à l'œil nu, ainsi que les caractères chimiques; mais il négligea de l'étudier sous le microscope, seul moyen de décider si cette matière est simplement organique *non organisée* (1), c'est-à-dire, un agglomérat de particules

---

(1) Avant d'aller plus loin, je dois prévenir que j'appelle matière organique non organisée, toutes les matières mucilagineuses, nutritives et assimilables, qui, sous le microscope, n'offrent qu'un *chaos* composé de particules qui, pour la plupart, proviennent du détritus de végétaux et d'animaux qui ont cessé d'exister dans leur organisation individuelle. Il faut cependant l'avouer, la nature paraît se moquer de tout ce que nous appelons des caractères distinctifs tranchés. Il semble que tout son pouvoir soit borné à ce grand développement successif dans lequel nous voyons toutes les choses rangées dans l'ordre du plus simple au plus composé, et cela sans aucune interruption sensible. On ne peut, véritablement, préciser le point où la matière chaotique commence à jouir des propriétés inhérentes à l'organisation, lorsque nous voyons, par exemple, le thallus qui précède, et d'où résultent, par continuité, les petites tubes seminulifères du *Solenia fasciculata*, n'être, quoique végétant, qu'une sorte d'enduit glaireux, incolore, transparent, et dans lequel on ne peut apercevoir ni globules, ni fibres, ni vésicules pouvant, par assemblage combiné, servir à constituer un tissu quelconque. D'après cet exemple, et beaucoup d'autres semblables que l'on pourrait citer, soit dans le bas du règne animal, soit même dans ce qu'on appelle des fausses membranes, il est

muqueuses n'offrant, sous le microscope, aucune apparence d'organisation, même au degré le plus simple, ou si c'est un composé tout à la fois de cette même matière organique, de végétaux globuleux ou filamenteux, ou bien encore d'animalcules; toutes ces choses pouvant exister ensemble ou séparément, et n'en pas moins former, pour l'œil nu, des masses amorphes de consistance et d'aspect gélatineux. L'habile chimiste que je viens de citer ayant eu la bonté de me donner un échantillon de sa Barégine, le même que je mets en ce moment sous les yeux de l'Académie, j'ai pu, depuis six mois environ, m'éclairer sur la nature et la composition organique de cette production. Conservée comme elle l'est dans de l'eau alcoolisée, elle ressemble à une gelée animale ou végétale; car on peut la comparer tout aussi bien à de la colle forte presque dissoute qu'à de la gelée de pomme ou de coing (fig. 1). Elle forme des masses nuageuses, transparentes, presque incolores ou d'un gris de lin très-léger, qui jaunit un peu en vieillissant. Elle n'a ni odeur ni saveur bien sensibles; quoique assez visqueuse, elle colle faiblement le papier, ce qui suppose sa prompte décomposition.

Analyse microscopique de la Barégine mucilagineuse inorganisée et incolore de M. Longchamp.

Lorsque, sous le microscope armé du grossissement d'environ 300 fois, on met, entre deux lames de verre, de petites

---

assez difficile, n'étant pas sur les lieux, de décider d'une manière affirmative si les couches glaireuses et pariétales des réservoirs de Barèges sont ou ne sont pas douées de vitalité organique, quoique je les considère comme de simples dépôts de matière muqueuse chaotique.

portions de cette Barégine, on reconnaît que ce n'est point une matière organique simple, homogène, mais bien un aggloméral (fig. 2, 3 et 4) composé des parties suivantes : 1° une large base, sorte de gangue muqueuse *chaotique*, formée d'une grande quantité de particules puncti-granuliformes, organiques, transparentes, sans couleur et sans mouvements monadaires (1) : particules dues sans doute à des sporules rudimentaires avortées, et, bien plus, à de nombreux débris ou détriments d'organisations végétales et animales qui ont précédé; 2° un nombre assez considérable de sporules globuleuses ou ovoïdes, excessivement petites, enveloppées dans le mucus inorganisé de la gangue, qui leur sert en même temps d'habitation et de nourriture, et dont quelques-unes sont dans un état de germination filamenteuse plus ou moins avancée. Ces filaments, encore très-courts, d'une ténuité extrême, assez difficiles à bien voir sous le microscope, sont blancs, transparents, non rameux : ils annoncent le début d'une végétation confervoïde, sans doute bien connue, et sans doute aussi le commencement de ces longs filaments blancs (2) que M. Longchamp, qui les a vus flottants dans l'eau des bains, compare à de la filasse, et qui plus tard, dans certaines conditions favorables à cette végétation, verdissent et forment alors, suivant son expression,

---

(1) Ces particules organiques conservées dans l'alcool peuvent avoir perdu le mouvement dont, peut-être, elles jouissaient avant d'être plongées dans ce menstrue.

(2) *Conferva alba*, de Vandelli? *Tractatus de thermis agri Palavini*, 1761.

de la Barégine verte filamenteuse (1). Parmi ces deux composants, les particules organiques et les sporules organisées, se voient, en outre, quelques autres corps, tels que des grains de sable et des débris méconnaissables, provenant très-probablement de végétaux et d'animaux infusoires décomposés.

Voilà tout ce que j'ai pu apprendre de l'examen microscopique de la Barégine de M. Longchamp, telle qu'il l'a recueillie à l'état gélatineux aux parois des réservoirs qui contiennent les eaux thermales sulfureuses de Barèges, et telle qu'il a eu l'obligeance de me la communiquer.

M. Longchamp n'ayant observé qu'à l'œil nu les caractères physiques de la Barégine, ne s'est point aperçu que cette matière non organisée, que ce chaos du règne organique, n'était point pure; qu'en elle il se trouvait, comme dans une sorte de territoire, des sporules plus ou moins avancées en germination, et que c'était à la présence de ces sporules qu'étaient dues les végétations filamenteuses, confervoïdes, blanches d'abord, et puis vertes, et non à la matière gélatineuse, qui, seule, peut tout au plus servir de nourriture à cette conferve, et qui, seule, peut mériter, jusqu'à un certain point, la dénomination particulière de *Barégine*.

Il est à regretter que M. Longchamp n'ait pas en même temps recueilli et conservé ce qu'il appelle de la Barégine filamenteuse blanche et de la Barégine filamenteuse verte;

---

(1) L'aspect filamenteux de cette production confervoïde qui, à son état blanc, ressemble à de la filasse, empêche que l'on ne puisse la confondre avec le Nostoch de Néris, dont les individus moniliformes sont toujours agglomérés en masses membraneuses.

car, alors, on aurait facilement rapporté cette production confervoïde à son genre et à son espèce, ce qui eût évité des discussions sans profit pour la science, épargné le temps de l'Académie et celui des personnes qui s'occupent de l'étude de ces sortes de matières.

Dans son savant mémoire, M. Longchamp dit : « La Barégine existe dissoute dans les eaux thermales, d'où elle « se sépare par l'évaporation. En effet, on ne l'aperçoit jamais en suspension dans l'eau ; on la trouve sur les parois « des réservoirs, mais seulement dans la capacité qui se « remplit et se vide successivement : car elle ne se montre « pas sur les parois qui restent toujours couvertes d'eau. »

Toutes les eaux, l'eau de la mer plus particulièrement, contiennent en suspension des particules organiques muqueuses qui me paraissent identiques avec celles suspendues dans les eaux thermales, et que M. Longchamp considère comme la Barégine dissoute et flottante. Ces particules, en raison de leur isolement, de leur écartement les unes des autres, de leur excessive ténuité, et plus encore de leur extrême transparence, ne peuvent être aperçues qu'à leur état d'agglomération en masse, ou seulement d'enduits à la surface des corps submergés; enduits qui, souvent, ne sont appréciables qu'au seul sens du toucher. Ces masses ou ces enduits de matière muqueuse ne sont point, suivant moi, le résultat seulement de l'évaporation de l'eau; cela me semble être plutôt un dépôt successif de particules dans lequel la pesanteur, et surtout l'attraction, agissent plus particulièrement; et ce qui le prouve, c'est que ces enduits se forment à la surface des corps constamment couverts d'eau et dans lesquels on ne peut admettre la cause de l'évaporation.

ERRATA

DU DEUXIÈME MÉMOIRE SUR LES RÉSÉDACÉES, PAR M. AUG. DE SAINT-HILAIRE, VOL. XV, P. 313.

Le *Deuxième mémoire sur les Résédacées,* par M. Auguste de Saint-Hilaire, a été imprimé loin de lui, sur une copie qu'il n'avait pu revoir, et il s'y est introduit un grand nombre d'erreurs. Nous allons indiquer les principales.

P. 315, l. 16, *après* sommet, *il faut en alinéa* Qu'on me permette ici quelques considérations générales.

Même p., note (1), l. 2, *Ann. sc. nat.*, 477, *lisez Ann. sc. nat.* VI, 477.

Même p., note (2), l. 5, 1830, *lisez* 1810.

P. 317, l. 13, change bientôt de forme primitive; *lisez* change bientôt sa forme primitive;

Même p., note (1), l. 2, naturel ou pariétal, *lisez* sutural ou pariétal

P. 318, l. 3, *après* rapprochés, *il ne faut point d'alinéa.*

Même p., l. 13, *après* arrive, *il ne faut point d'alinéa.*

Même p., l. 22, le placenta pariétal, *lisez* le placenta axile

P. 319, l. 2, uniloculaire, *lisez* uniloculaire plurivalve,

P. 320, l. 13 et 14, nervules, faisceaux vasculants qui donnent naissance aux placentaires et aux cordons ombilicaux (Mirb.). *lisez* nervules (Mirb.), faisceaux vasculaires qui donnent naissance aux placentaires et aux cordons ombilicaux.

Même p., note (1), l. 1, On a fait observer que M. Turpin rangeait alors, *lisez*, On a fait observer que M. Turpin rangeait à tort

P. 322, note (2), l. 11, se développe même quelquefois, *lisez* se développe même quelquefois en tige.

P. 323, l. 16, pariétaux; il faut, *lisez* pariétaux. Il faut

Même p., note, l. 4, éclaircies ; mais on n'y dit point, *lisez* éclaircies, car on n'y dit point

P. 324, l. 5, *Simas de Vasconcellos, lisez Simao de Vasconcellos*,

Même p., l. 8 et 9, unies, comme cela arrive ordinairement, à un axe, *lisez* unies, comme cela arrive ordinairement, en un axe

Même p., note (1), l. 2, p. 55, *lisez* p. 11.

Même p., note (2), l. 4, incertaine, pour ce qui regarde les caractères de la végétation. La famille, *lisez* incertaine. Pour ce qui regarde les caractères de la végétation, la famille

P. 325, l. 12, de ceux-ci, *lisez* de ceux où

P. 326, note (1), l. 11, Revue de *ficoïdes*, *lisez* Revue des *Ficoïdes*,

P. 327, l. 5, rentrants des bords, *lisez* rentrants des valves.

Même p., *supprimez* la note (2).

P. 328, l. 14 et 15, que la cloison véritable, au-dessus du point où les placentas se séparent, la cloison véritable prend plus d'épaisseur, et, *lisez* que la cloison véritable. Au-dessus du point où les deux placentas se séparent, la cloison véritable prend plus d'épaiseur; et

Même p., l. 23, formé en deux branches, *lisez* formé de deux branches

P. 329, l. 1, la route de la loge, *lisez* la voûte de la loge,

P. 330, l. 8, alternes avec elle, *lisez* alternes avec cette même courbure.

Même p., l. 16, faces. On n'observe, *lisez* faces : on n'observe

P. 332, l. 10, la feuille ovarienne trilobée et la ligne moyenne des deux placentas les plus voisins des bords de la même feuille, *lisez* la feuille ovarienne trilobée, et que la ligne moyenne des deux placentas les plus voisins indique les bords de la même feuille ;

P. 333, l. 3 et suiv., *retrancher tout ce qui se trouve entre ces mots,* dans le *inclusivement et* D'ailleurs *inclusivement.*

Même p., note (3), l. 1 et 2, On peut citer, comme on le verra, pour exception, *lisez* On peut cependant citer pour exception,

P. 334, l. 3, ils alternent avec le milieu chargés, *lisez* ils alternent avec le milieu chargé

P. 336, l. 4, pédicille, *lisez* pédicelle

Même p., l. 8, et se continue dans le style ou le stigmate; *lisez* ou qu'il est concave;

Même p., l. 10, *après* carpelle-, *il faut mettre un point, supprimer le reste de la phrase jusqu'à* style *inclusivement, et commencer la phrase suivante par un alinéa.*

Même p., note (1), l. 6, *supprimez tout ce qui se trouve entre ces mots*, Je me défie, *et ceux-ci qui doivent commencer la phrase suivante,* Par suite

P. 337, l. 5, *après* polycéphales, *point d'alinéa.*

P. 338, l. 7 et suiv., elle remplit même une partie du péricarpe de chacune des deux moitiés de stigmate qui terminent les lobes latéraux de la feuille ovarienne des résédas polycéphales. Sur chacune de ces moitiés s'étend un conducteur, *lisez* elle remplit elle-même une grande partie du péricarpe. De chacune des deux moitiés de stigmate qui terminent les lobes latéraux de la feuille des résédas polycéphales, s'étend un conducteur;

P. 339, l. 21 et 22, têtes de l'ovaire à extrémité stigmatique sont distinctes, dans les deux tiers de la longueur du péricarpe; le lobe moyen infléchi, *lisez* têtes de l'ovaire, à extrémité stigmatique, sont distinctes dans les deux tiers de la longueur du péricarpe; le lobe moyen et infléchi

P. 341, l. 17 et 18, une affaire de goût, (2) comme j'ai déjà eu occasion de le faire remarquer ailleurs(3). On imaginerait, *lisez* une affaire de goût(2). Comme j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer ailleurs (3), on imaginerait

P. 342 note (3), l. 1, 18, *lisez* 12.

P. 343, note (1), l. 1, distincts, *lisez* distinctifs

P. 344, l. 8, ces fleurs, *lisez* ces fleurs du centre

P. 345, l. 7, puisque liés, *lisez* puisque pliés

Même p., l. 9, intérieurs, *lisez* inférieurs,

Même p., l. 12, du côté de l'inflorescence, *lisez* du côté de l'axe de l'inflorescence,

P. 346, l. 3, M. Robert Brown et moi, on doit, *lisez* M. Robert Brown, on doit

P. 347, l. 4, commençant ce mémoire, *lisez* commençant mon premier mémoire sur les résédacées,

P. 348, l. 3, *après* les résédas (1). *il faut un alinéa.*

Même p., l. 20, regarde ces, *lisez* regarde les

P. 349, note (1), l. 18 et suiv., celles de la semence, comme il est facile de s'en convaincre par la lecture de mon article sur l'arille (plumelle l. c.) Je n'ai parlé, *lisez* celles de la semence. Or, comme il est facile de s'en convaincre par la lecture de mon article sur l'arille (*Plantes usuelles* l. c.), je n'ai parlé

Même p., même note, l. 23, des modernes; que l'on peut, *lisez* des modernes, et que l'on peut,

P. 350, note (2), l. 4, pas entièrement inégalement, *lisez* pas en même temps ni également.

P. 351, l. 9, L'androcée extérieur se compose, *lisez* L'androcée extérieur, dans les plantes décamères, se composé,

Même p., l. 14, du *Reseda*, *lisez* du *Reseda alba;*

P. 352, l. 5, nous avons, *lisez* nous avons encore ici

Même p., l. 14, les étamines des résédas, *lisez* les étamines du *Reseda alba* et, par analogie, des autres résédacées,

P. 353, l. 6, paragraphe IV, *lisez* paragraphe I.

Même p., l. 15, un androcée extérieur, *lisez* un androcée intérieur

P. 354, l. 2, l'anthère est alors dans une position parfaitement droite et incontestablement introrse, *lisez* l'anthère, alors dans une position parfaitement droite, est incontestablement introrse.

« Lorsqu'une eau thermale s'écoule à l'air, continue l'au-
« teur, la Barégine ne se présente plus en gelée, mais en longs
« filaments blancs qui flottent dans l'eau. »

J'ai déjà dit que la matière glaireuse appelée *Barégine* était un composé tout à la fois de matière organique et de sporules ou seminules confervoïdes organisées, qui s'y trouvent déposées et enveloppées comme dans un territoire particulier. Tant que l'air et la lumière n'agissent point sur ces seminules, elles restent engourdies; mais dès que ces deux grands agents de l'organisation se font sentir, elles germent promptement et s'allongent en de longs filaments blancs susceptibles de verdir ensuite, comme l'observe M. Longchamp, par la présence et le contact de l'eau ordinaire et par l'action de l'oxygène. Ce qu'il faut bien remarquer ici, c'est la grande différence qui existe 1° entre la Barégine glaireuse, qui n'est qu'un dépôt, qu'un chaos de matière organique qui ne peut s'organiser *d'elle-même*, mais qui peut servir comme élément, et par assimilation, à la nourriture et au développement d'un corps organisé; et 2° la seminule confervoïde organisée, qui *seule* peut végéter et s'allonger en filaments blancs, et *seule* peut verdir sous l'influence de l'air, de la lumière et de l'oxygène, comme nous l'apprend M. Longchamp dans le passage suivant : « Je viens de dire que la Barégine passe de l'état
« blanc à l'état vert par le contact de l'eau ordinaire, et j'ai
« attribué cet effet à l'oxygène; *mais la Barégine en gelée*
« *n'éprouve aucune coloration à l'air.* » C'est que la Barégine en gelée, qui n'est qu'une matière organique sans organisation ou sans vie, ne peut se colorer en vert comme les conferves qui vivent et végètent dans cette matière. Le tort de l'auteur a été de confondre sous la même dénomination de *Barégine*

la matière mucilagineuse, végéto-animale, sans organisation possible, et ces végétaux filamenteux confervoïdes qui y vivent comme dans un territoire qui leur est propre.

Plus bas, M. Longchamp dit encore : « J'ai conservé, pen- « dant cinq ou six mois environ, deux onces de Barégine en « gelée dans un petit bocal de verre débouché, et j'ajoutais « de temps en temps un peu d'eau, pour que la matière restât « toujours au même point d'hydratation. La partie qui était « en contact avec l'air ne s'est nullement colorée; mais, ce « qui est fort surprenant, c'est qu'elle s'est successivement « colorée par le fond, et elle est enfin devenue parfaitement « noire jusqu'à neuf ou dix lignes de la surface. Cette couche « supérieure ne s'est jamais colorée. » En mettant de la Barégine délayée dans un bocal de verre débouché, M. Longchamp y a mis pêle-mêle de la Barégine pure, c'est-à-dire, de la matière muqueuse inorganisée et des seminules confervoïdes organisées qui s'y trouvaient mélangées; celles-ci, plus pesantes que les particules muqueuses, descendirent au fond du bocal, et là germèrent et verdirent, en élevant successivement leur filament; tandis que la partie supérieure de la masse, qui ne se composait que de particules incolores, dut rester blanche. Quant à sa coloration en noir, j'en dirai quelque chose à la fin de ce mémoire, en parlant d'une autre sorte de Barégine rapportée tout récemment de Barèges, et que m'a remise notre confrère M. Robiquet.

En cherchant dans la nature une substance analogue, ou plutôt identique avec la Barégine, M. Longchamp pense l'avoir trouvée dans la fibrine; et, à ce sujet, il s'exprime de la manière suivante, page 16 de son mémoire : « Si la « Barégine est, comme je le pense, de la fibrine, voilà donc

« l'élément de la charpente animale que nous trouvons dans « les eaux thermales. Ce fait est certainement curieux; mais « je ne veux pas lui donner plus de valeur que celle qu'il « comporte. »

Il y a de l'analogie, sans doute, entre la Barégine pure, simplement mucilagineuse, et la fibrine, en ce que ces deux substances ou ces deux produits sont également des agglomérats ou des coagulums informes composés de particules muqueuses provenant de la *détrition* naturelle ou mécanique de corps organisés, et en ce que toutes deux sont des matières nutritives. Mais je ne vois pas pourquoi ces deux substances, ou plutôt cette substance, puisque l'auteur ne voit que de la fibrine dans la Barégine, serait plutôt l'élément de la charpente animale que celui de la charpente végétale, et pourquoi enfin cette exclusion en faveur de la fibrine, lorsque tant de substances organiques diverses servent également à nourrir ou à *charpenter* les végétaux et les animaux.

Venons maintenant à cette autre Barégine de Néris, recueillie et rapportée à Paris par M. Robiquet, et dont il a eu l'extrême obligeance de me communiquer plusieurs échantillons desséchés.

Au premier aspect de ces échantillons (fig. 1), on voit qu'ils sont composés d'un grand nombre de membranes ou pellicules chiffonnées ou repliées les unes sur les autres; ce qui, pour un œil exercé, dénote clairement une espèce végétale, soit du genre *Nostoch*, soit du genre *Anabaina* de M. Bory de Saint-Vincent. Leur couleur varie du vert clair brillant et comme vitré au vert noir. Quoique contenant une certaine quantité de parties terreuses, ils offrent une légèreté remarquable. Trempés dans l'eau, ils se gonflent, les pellicules

s'étendent, et leur couleur prend un peu plus d'intensité. Alors ils répandent cette odeur marécageuse que tout le monde connaît.

Analyse microscopique de la Barégine membraneuse organisée, végétale et verte, de Néris.

Vue sous le même grossissement dont j'ai parlé plus haut, la Barégine de Néris se montre (fig. 2 et 3) composée 1° de membranes minces, transparentes, incolores, et comme tissées à l'aide d'un grand nombre de filaments très-fins, entrelacés et agglutinés les uns aux autres par le moyen de particules muqueuses interposées; 2° d'une quantité considérable d'*individus* filamenteux, libres entre eux, d'âges et de dimensions différents; les plus ténus incolores et comme formés d'une suite de points; les plus gros moniliformes ou en chapelets, c'est-à-dire, composés d'une suite de petits mérithalles (1) courts, globuleux ou légèrement ovoïdes, le terminal souvent un peu plus gros, creux à l'intérieur, et

(1) Tous les articles vésiculeux ou tubuleux des végétaux confervoïdes sont, rigoureusement parlant, de véritables mérithalles réduits à la plus simple expression, c'est-à-dire, à un seul des éléments, des mérithalles plus composés, plus solides et plus épais dont se forment les scions annuels des végétaux appendiculaires, autrement dits des végétaux appendiculés ou pourvus de feuilles. C'est toujours sur le bord latéral et supérieur des uns et des autres de ces mérithalles que sont ces points ou ces nœuds vitaux d'où naissent les bourgeons réguliers et prévus d'une nouvelle génération. Beaucoup de Coralines offrent cette même disposition symétrique.

contenant la matière vive et verte de laquelle seule dépend la couleur verte des masses vues à l'œil nu (1).

Ces filaments, ou plutôt ces petits végétaux moniliformes, comme tous ceux des Nostochs que j'ai eu l'occasion d'observer, n'oscillent jamais. Ce phénomène d'oscillation, dans lequel quelques auteurs ont cru voir un signe d'animalité (2),

---

(1) Dans les végétaux confervoïdes, les vésicules ou les tubes qui en constituent la charpente, sont toujours, comme les vésicules et les tubes dont se forment, par addition, les masses tissulaires des végétaux appendiculaires, transparents et incolores. C'est donc, dans les deux cas, à la présence et à la couleur propre de la globuline née et contenue dans ces organes creux que sont dues, le plus souvent, les magnifiques couleurs qui embellisent la végétation. Je regarde comme identique la matière colorée des végétaux confervoïdes et la globuline de la vésicule des tissus cellulaires des autres végétaux. Tous ces grains globuleux, au moins dans leur origine, ont leur centre vital particulier d'organisation, et tous ont en eux la faculté d'absorber, d'assimiler, de s'étendre et de reproduire indéfiniment l'espèce, toutes les fois que des circonstances favorables protégent leur végétation et empêchent leur fréquent avortement.

(2) Un individu de Nostoch est uni-tige ou non rameux, et se compose d'un nombre déterminé, variable selon les espèces et selon les individus dans chaque espèce, d'articles ou de petits mérithalles globuleux, vésiculeux, transparents, incolores, qui naissent successivement à la suite les uns des autres, et dans l'intérieur desquels est renfermée la matière verte et vive de ces végétaux microscopiques. Comme il arrive que le dernier de ces mérithalles prend plus de développement que tous ceux placés au-dessus de lui, on en avait conclu que cet article terminal était la tête d'un prétendu animalcule.

Je ferai voir ailleurs que ce dernier article, en prenant plus de développement, suit la marche naturelle des végétaux, et qu'il tend à devenir

ne se fait sentir que dans le filament des véritables Oscillaires; encore est-il bon de remarquer qu'il n'a lieu que dans les espèces les plus ténues, car, dès que le filament a un peu plus de diamètre, comme, par exemple, dans l'Oscillaire des murailles (1), tout mouvement d'oscillation cesse.

Dans les filaments moniliformes dont se compose la masse de la Barégine de Néris, je n'ai pu voir le caractère qui distingue les *Anabaina* de M. Bory de Saint-Vincent des véritables *Nostochs;* caractère qui, selon l'auteur, consiste 1° dans la présence d'un tube extérieur comme sur-ajouté au filament simple et moniliforme des *Nostochs;* et 2° dans quelques-uns des articles globuleux qui, à des distances variables, sont plus gros que les autres (2).

---

la fructification terminale de ces végétaux; que c'est une véritable capsule seminulifère ou sporigère, comme je l'ai parfaitement reconnu dans les individus qui composent les masses du *Nostoch lichenoides,* où les capsules grandes et ovoïdes contiennent un assez grand nombre de sporules d'inégale grosseur et très-visibles sous le microscope.

(1) *Oscillatoria parietina*, Vauch., p. 176. *Oscillatoria muralis*, Lyngb. Tent. Hydroph., p. 95. *Lyngbya muralis*, Ag.

(2) « Les caractères du genre qui nous occupe, dit M. Bory de Saint-« Vincent, Dict. class., t. I, p. 307, pl. Arthrodiées, fig. 7, *b c*, consistent « dans le *double tube* de leurs filaments libres et simples, dont l'extérieur, « qui paraît être cylindrique et inarticulé, a échappé aux observateurs, « tandis que l'intérieur, qui seul a été aperçu, est composé d'articles ovoïdes « ou obronds, disposés comme les perles d'un collier, dont certains, placés « de distance en distance, *sont plus gros què les autres.* »

Le dernier de ces deux caractères, celui du plus grand développement de quelques articles, caractère que je n'ai pu découvrir dans le Nostoch de Néris, n'a, probablement, rien de constant, rien de régulier. Tout à

D'après ces observations microscopiques, la Barégine de Néris doit être considérée, non comme une simple substance organique, comme une matière simplement composée de particules muqueuses, mais bien comme une véritable végétation due à l'agglomération en masse d'un nombre prodigieux d'individus végétaux moniliformes du genre *Nostoch*, et auxquels nous pensons qu'il convient de donner le nom spécifique de *thermalis*, pour rappeler ce nom déjà donné à la même plante par Thore, et en même temps pour indiquer les lieux où elle croît ordinairement.

Il résulte de cette étude microscopique comparée, que la Barégine de M. Longchamp et celle de Néris sont deux choses fort différentes, qui n'auraient jamais dû porter le même nom; car c'est de là qu'est résultée la confusion qui a eu lieu relativement à ces deux produits.

La Barégine de M. Longchamp, la seule qui puisse conserver *provisoirement* la dénomination trop spéciale de *Barégine*, consiste dans une matière gélatineuse, transparente, presque

---

fait *fortuit*, il dépend de circonstances environnantes et momentanées qui favorisent la végétation de tel ou tel article naissant, terminal alors, puis intermédiaire par suite du développement de nouveaux articles.

Ce développement inégal et intermittent de quelques-uns des mérithalles globuleux des tiges des Nostochs se voit souvent dans les mérithalles des scions ou des tiges des végétaux appendiculaires. La tige des Palmiers, et de quelques autres végétaux monocotylédons, offre des renflements et des étranglements produits par des causes semblables. Dans les *Opuntia*, les mérithalles aplatis de leurs tiges sont loin, comme chacun le sait d'avoir les mêmes dimensions.

incolore, sans trace d'organisation apparente, en ayant soin toutefois d'en isoler les sporules confervoïdes qui peuvent *par hasard* s'y trouver intercalées, et qui doivent, en ce cas, être seulement considérées comme des corps reproducteurs placés et comme ensemencés dans un territoire particulier, et non comme faisant partie de la matière mucilagineuse inorganisée qui les enveloppe et leur sert de base; matière qui me paraît la même, ou au moins très-analogue, que celle divisée et en suspension dans les couches de l'atmosphère les plus rapprochées de nous, et que l'on désigne sous le nom de miasmes ou d'émanations putrides; que celle nommée *Humus,* déposée à la surface de la terre; que celle suspendue dans toutes ou dans presque toutes les eaux, dans celles de la mer plus particulièrement, qui provient de la décomposition continuelle des végétaux et des animaux qui vivent et meurent dans ces milieux, et qui enduit de mucus, d'une manière si remarquable, la surface de tous les corps qui se trouvent habituellement dans l'eau; de cette matière, enfin, qui doit être considérée comme le *chaos* du règne organisé, dans lequel tous les individus puisent directement ou indirectement leur nourriture, et dans lequel ils viennent ensuite s'abattre et se confondre. De ce que je viens de dire, il résulte que la Barégine de Barèges n'est que de la matière *chaotique,* qui s'accumule en plus grande quantité qu'en d'autres lieux aux parois des réservoirs contenant les eaux thermales de ce pays.

Si la Barégine prétendue des eaux thermales de Néris eût été mieux observée d'abord, mais surtout comparée avec la matière glaireuse, incolore et inorganisée de M. Longchamp, elle n'aurait jamais reçu le nom de Barégine, et aurait été de

suite reconnue, comme du reste elle l'a été par M. Robiquet, dans son savant mémoire lu à l'Académie (1), pour une plante

(1) *Réflexions sur les eaux thermales de Néris*, lues à l'Académie en la séance du 17 août 1835, dont il a paru un extrait dans le Compte rendu hebdomadaire, t. I, p. 48-50, et publiées entièrement dans le Journal de Pharmacie, N° XI, 1835.

C'est dans ces *Réflexions*, si riches en observations chimiques, que se trouve établie, faute de comparaison à l'œil nu et par examen microscopique, l'identité impossible entre la Barégine simplement glaireuse et chaotique des eaux thermales sulfureuses de Barèges et le Nostoch organisé des eaux thermales de Néris.

M. Robiquet a parfaitement décrit le *Nostoch thermalis* qui croît au fond des bassins de Néris ; il l'a très-bien observé dans toutes les phases de son développement, c'est-à-dire, dans le développement ou l'étendue de ces petits herbages verdoyants et comme membraneux qu'offrent à l'œil nu les innombrables individus moniliformes qui composent, par entrelacement, ces sortes d'herbages; individus qui ne peuvent être vus et étudiés qu'à l'aide des verres grossissants.

M. Robiquet parle aussi de la manière singulière dont les petits herbages membranoïdes, d'abord couchés sur le sol du fond des bassins, sont ensuite soulevés sous forme de tuyaux ou de monticules, par l'émission d'un gaz captif sous-jacent, qui fait effort pour se dégager et qui finit par se faire jour en les crevant au sommet en autant de petits cratères. C'est de ces soulèvements monticuleux, image exacte du grand soulèvement des montagnes volcaniques, que M. Bory de Saint-Vincent, qui avait observé le même phénomène, et qui en a fait sur les lieux un superbe dessin, a pris le caractère et le nom spécifique de son *Anabaina monticulosa*. Voici comment s'exprime M. Robiquet à l'égard des soulèvements dont il vient d'être question : « Lorsque ce bassin vient d'être nettoyé, ou mieux « encore quand on le reconstruit à neuf, on est assez longtemps sans re- « marquer de changement; puis on voit apparaître quelques taches ver- « dâtres sur plusieurs points du fond. Peu à peu ces taches s'agrandissent, « et bientôt tout le sol se trouve enduit de cette espèce de mousse qui « forme une sorte de tapis au fond du bassin.

« Quelques phénomènes assez curieux succèdent à ce premier déve-

du genre *Nostoch,* pour le *Tremella thermalis* de Thore, ou

---

« loppement, si rien n'en vient troubler la marche. Ainsi on remarque que « cet enduit (*a*) prend de plus en plus de consistance, et qu'il se forme çà « et là quelques boursouflements, d'abord peu apparents, et qui finissent « par devenir très-saillants. Ce qu'il y a de plus singulier dans ce soulève- « ment occasionné par l'émission d'un gaz qui se trouve comme emprisonné « entre le sol et cette espèce de membrane, c'est que celle-ci étant d'une « inégale épaisseur et n'opposant pas partout la même résistance, les parties « les plus minces se distendent sous la pression ascensionnelle du gaz, et « finissent par donner naissance à des tuyaux plus ou moins allongés, qui « tous se terminent par un petit sphéroïde dans lequel se trouve enveloppée « une bulle de gaz.

« On conçoit que cet ensemble de tuyaux d'inégale hauteur doive « simuler une sorte de végétation (*b*), et on prévoit aussi que ces bulles qui « forment autant d'aérostats, doivent, à force de s'accumuler, soulever « de plus en plus ces sortes de mucosités, et finir par les détacher entière- « ment du sol. »

Puisque l'occasion se présente de parler sur le soulèvement, en monticules, des membranes du Nostoch de Néris, par le moyen d'une force gazeuse qui agit en dessous dans le sens ascensionnel, et de comparer ces monticules, comme image, aux montagnes également soulevées par des forces intérieures, je ne puis m'empêcher de faire ici cet autre rapprochement qui me paraît assez curieux :

« Un mont, près des remparts de l'antique Trézène,
S'élève où s'étendait autrefois une plaine.
Qui le croirait? on dit que les vents souterrains,
Soufflant dans leur prison, sans trouver de chemins,
Comme une outre autrefois enflèrent la campagne.
Cette enflure subsiste, et forme une montagne. »

MÉTAMORPH. D'OVIDE, Traduct. de Desaintange,
t. IV, p. 355, 3[e] édit.

Après avoir lu ces six vers, dans lesquels toute l'ingénieuse hypothèse sur la formation des montagnes par soulèvement est si bien exprimée,

(*a*) Sorte de feutre produit par l'entrelacement des nombreux individus filamenteux et moniliformes à mesure qu'ils se multiplient.

(*b*) Cela ressemble mieux encore à une carte de géographie exécutée en relief.

l'*Anabaina monticulosa* (1) de notre confrère M. Bory de Saint-

---

on reste convaincu de l'ancienneté de cette idée, et on regrette que les auteurs scientifiques modernes qui l'ont fait revivre, n'aient pas toujours placé ces vers, comme *épigraphe*, en tête de tous leurs travaux ayant trait à la théorie de la formation des montagnes par soulèvement. Ce qu'ils auraient perdu, quant à la priorité de l'idée, ils l'auraient retrouvé sous le rapport de l'appui en faveur de l'hypothèse.

La description d'Ovide prouve que l'opinion des montagnes par soulèvement existait de son temps et que, très-probablement, elle datait déjà d'une époque qui se perdait dans la nuit des temps. D'après cela, il n'est ni juste ni exact d'accorder, à tel ou tel géologiste moderne, l'honneur d'avoir eu, le premier, une idée qui, de fait, n'a été qu'exhumée.

Mais il est juste de dire qu'entre une idée plus ou moins conçue *a priori* et la même idée savamment développée à l'aide d'observations positives, il y a une grande différence; il est bien remarquable que, presque toujours, l'idée simple et l'idée développée sont le produit de deux individus, dont l'un n'est propre qu'aux aperçus et l'autre qu'aux développements des idées d'autrui. Il est rare que l'homme qui découvre sache profiter de ses découvertes; son génie trop actif et toujours en travail ne lui en laisse pas le temps. Il est rare aussi que l'homme qui exploite habilement, pour son compte, la découverte d'autrui soit apte à découvrir lui-même, et assez juste, assez généreux, pour faire la part de son prédécesseur. Combien de bons travaux, soit littéraires, soit scientifiques, n'existeraient pas sans les précédents qui leur ont donné naissance et que presque toujours nous ignorons!

Combien de magnifiques tableaux en peinture connus sous le nom d'un seul auteur, sont cependant le produit de plusieurs dont les uns, comme le philosophe Diderot (*a*), ont donné l'idée et dirigé la composition, tandis que d'autres ont fait le ciel, les eaux, les arbres, les draperies! etc., etc.

Il résulte de l'ensemble de toutes ces spécialités différentes que l'homme, considéré individuellement, n'est que l'un des éléments d'un tout, et que la science est l'œuvre du *temps* et l'œuvre de *tous*.

(*a*) Essais sur la peinture.

(1) Dict. class., t. I, p. 307-308; et t. XII, p. 482.

Vincent; et, dès lors, point de rapprochement possible entre deux productions aussi distinctes que le seraient, par exemple, de la gélatine d'une part, et de l'autre les divers animaux qui auraient servi, par dissolution, à produire cette gélatine.

Cette distinction, bien établie, aurait empêché M. Dutrochet, qui ne connaissait que le *Nostoch* de Néris, que lui avait procuré M. Robiquet, de se prononcer contre la Barégine glaireuse et inorganisée de M. Longchamp, qu'il n'avait point encore étudiée, et dont, probablement, il ignorait l'existence à Paris (1).

Pour caractériser avec le moins de mots possible deux choses qui ne pouvaient être confondues, je dirai que :

1° *La Barégine de Barèges, dans son plus grand état de pureté, est une matière glaireuse, organique, sans organisation, azotée, formée par dépôt successif d'un grand nombre de particules muqueuses, dues à la détrition de végétaux et d'animaux, la plupart infusoires. C'est le Chaos du règne organisé; c'est, par comparaison, les nombreux matériaux épars et en désordre d'un édifice qui s'est écroulé et qui n'existe plus, mais qui peuvent toujours servir à la construction d'un autre.*

2° *La prétendue Barégine de Néris, comme l'a très-bien observé M. Robiquet, est, au contraire, une plante bien connue, bien décrite et bien constituée. C'est un véritable* Nostoch, *dont la dénomination de Barégine, qui lui a été inutilement appliquée, doit être promptement oubliée.*

---

(1) Note sur la Barégine, lue à l'Académie, séance du 26 octobre. Comptes-rendus hebdomadaires de cette séance, t. I, p. 286.

En terminant cet examen, qu'il me soit permis de dire un mot sur l'absolue nécessité de l'usage du microscope pour l'étude approfondie des divers corps de la nature. Ce qui s'est passé depuis quelque temps à l'Académie, au sujet de la Barégine, servira d'excuse à cette très-courte digression.

Sans le microscope, qui nous rapproche des objets inapercevables à la vue simple, le sang n'est qu'un liquide rouge; la lymphe, le lait, le sperme, que des liquides blancs. On ignore alors que dans l'eau, qui forme la base de ces liquides, vivent isolément et indépendamment les uns des autres, comme dans un océan qui leur est propre, des myriades d'individus globuleux ou ovoïdes, composés quelquefois d'un noyau et d'une enveloppe, tels que ceux du sang, ou très-variés dans leurs formes, selon les diverses espèces d'animaux, et doués d'un mouvement instinctif, comme les animalcules spermatiques.

Qui oserait, aujourd'hui, parler avec assurance de l'élégante structure d'une fibre musculaire, avant de l'avoir étudiée sous le microscope?

Qui pourrait, en ce moment, trouver de l'analogie entre cette fibre musculaire organisée, vivante (1), de forme, d'étendue et de durée déterminée, et ces agglomérats informes et sans vie que l'on nomme de la fibrine, lorsque ces agglo-

(1) *De la Vie organique ou végétative.* La vie animale ne peut exister que dans le résultat de l'ensemble de toutes les parties qui constituent l'individu composé, et non dans chacune des parties qui ne jouissent, comme le poil, le globule sanguin, la fibre musculaire, etc., etc., que de la vie purement organique ou végétative.

mérats ne sont que des coagulums formés par le rapprochement *fortuit* et l'agglutination des particules muqueuses et incolores des globules organisés du sang, à mesure que ceux-ci se décomposent?

C'est en l'absence de ce moyen d'optique, qu'en Organogénie végétale, on s'est servi des dénominations vagues de *Parenchyme* pour désigner certains tissus cellulaires, par cela seul qu'ils sont plus lâches et plus aqueux que d'autres; de *Poussière fécondante* et d'*Aura seminalis*, en parlant des vésicules polliniques, si admirablement variées dans leur organisation, ainsi que de leurs innombrables granules, dont les formes diverses et les dimensions peuvent être pourtant exactement appréciées, figurées, décrites et mesurées.

C'est ainsi que, dans les ouvrages les plus estimés et les plus récents (1), malgré les observations exactes et microscopiques de M. Raspail sur l'organisation des glandes vésiculaires, réticulées et sphériques, qui se développent sur les bractées et les fruits des cônes du Houblon (2), on dit encore, comme autrefois, en parlant du pollen, que la *Lupuline* est une *Poussière* jaune, une simple *sécrétion* de *matière*, une *sécrétion pulvérulente* (3) : expressions

---

(1) *Dict. class.*, t. IX, p. 545. Maison rustique du dix-neuvième siècle, t. II, p. 113.

(2) *Chimie organique*, p. 174.

(3) Entre la matière organique et un corps organisé, même au degré le plus simple, il y a une ligne de démarcation des plus tranchées.

La matière organique, soit qu'elle provienne par voie de sécrétion, soit qu'elle résulte de la décomposition plus ou moins complète d'êtres organisés, est toujours, *par elle-même*, impropre à la production d'aucun

entièrement erronées, employées longtemps, lorsqu'on parlait de la fécule ou de la globuline des tissus cellulaires; mais enfin abandonnées, depuis que l'on sait que chaque grain de globuline, né par extension des parois intérieures des vésicules-mères, est un corps tout aussi organisé, tout aussi vivant que l'est, par exemple, l'ovule adhérent d'un ovaire.

Un grand nombre de genres et d'espèces de prétendus végétaux cryptogames, simplement observés à la vue simple, ou seulement à la loupe, disparaissent de nos catalogues par l'observation microscopique, qui les réduit à n'être, ou que des amas d'individus distincts, comme les *Lepra*, ou que des poils monstrueux, véritables petits bédeguars, comme les *Erineum* (1); ou, enfin, que d'informes *Coagulum*, com-

---

être vivant; mais elle peut être attirée, absorbée par un corps organisé, et, en s'y assimilant, sous l'influence de la vie, produire en lui toute l'étendue de ses tissus.

Les corps organisés, sans exception, sont toujours le produit, par extension, d'une mère semblable qui précède. Les prétendues générations spontanées, d'abord si nombreuses, soit végétales, soit animales, disparaissent chaque jour sous l'action puissante du microscope. Il n'est pas un seul végétal, le plus petit comme le plus simple, dont nous ne connaissions les moyens de la reproduction de son espèce, soit que ces moyens consistent à reproduire par petits fragments ou boutures, soit par seminules, ce qui, au fond, revient toujours au même, puisqu'une seminule n'est qu'une extension ou un bourgeon terminal qui se sépare, par fraction, du végétal-mère.

(1) Fée. *Mém. sur le groupe des Phyllériées, etc.* Brochure de 74 pages accompagnées de 11 planches.

Ces prétendus végétaux cryptogames et parasites ne sont que des poils

posés d'animalcules, libres d'abord, puis agglomérés et agglutinés, comme les *Mycoderma* qui se forment peu à peu dans les liquides fermentescibles plus ou moins en contact avec l'air atmosphérique (1).

Les autres parties de l'histoire naturelle, comme la chimie et la médecine elles-mêmes, ne sauraient, dans leurs recherches exactes, se passer désormais du microscope; et cependant, que de naturalistes, de chimistes, de médecins qui en dédaignent les services!

Nos connaissances ne peuvent s'arrêter là. La science, en progrès, exige beaucoup plus; elle veut que nous mettions à contribution tous les moyens d'investigation qui nous sont offerts; aussi, j'en ai la conviction, verrons-nous bientôt tous ceux qui se livrent à l'étude des différents corps de la nature ne plus oser travailler et produire sans le secours de l'action des verres combinés.

---

normaux de certaines feuilles devenus monstrueux ou changés en de petits bédeguars, par l'excitation produite, soit par des pucerons, soit par diverses espèces d'Acariens, comme je m'en suis assuré sur un assez grand nombre d'espèces de feuilles susceptibles d'offrir ces sortes d'excroissances.

(1) Le genre *Mycoderma* créé par M. Persoon n'existe plus comme végétation depuis les belles observations microscopiques de M. Desmazières. Cet auteur a prouvé par des études aussi exactes qu'ingénieuses que ces prétendus champignons n'étaient autre chose que des *coagulum* informes et sans limites dans leur étendue, composés d'animalcules agglutinés.

Ces observations, que j'ai répétées avec soin et que j'ai accompagnées d'un bon nombre de figures, sont de la plus grande vérité.

Nouvel examen microscopique d'une matière mélangée recueillie dans les eaux thermales sulfureuses de Barèges, et communiquée, à Paris, à M. Robiquet, par M. le docteur Aulagnier, médecin en chef de l'hôpital militaire de Barèges.

BARÉGINE PRISE A BARÈGES LE 20 NOVEMBRE 1835.

C'est sous cette indication que M. Robiquet nous a remis, à M. Dutrochet et à moi, une fiole remplie d'une matière gélatinoïde, d'une odeur excessivement fétide, délayée dans une assez grande quantité d'eau, d'un vert sale-grisâtre et comme granité, c'est-à-dire, composé de parties blanches qui ressemblent à du blanc d'œuf divisé, de parties verdâtres et de parties noires.

A la simple vue, cette matière verdâtre, et brouillée par le mouvement du voyage de Barèges à Paris, peut assez bien être comparée, quant à son mélange, au marbre Sainte-Anne, composé, comme on le sait, de parties blanches, de parties grisâtres et de parties noires.

A ce premier aspect, elle paraît tout à fait différente de la Barégine glaireuse, transparente et incolore, de M. Longchamp. C'est ce qu'en effet l'observation microscopique ne tarde pas à démontrer.

Vue sous le microscope, cette matière offre, au lieu d'une simple mucosité, l'assemblage de plusieurs choses réunies et étrangères les unes aux autres. 1° Une base mucilagineuse, puncti-granuliforme, amorphe, sans mouvements monadaires

de grouillement, et que je considère comme étant la Barégine pure de M. Longchamp, et comme formant les parties blanches du mélange vu à l'œil nu.

2° Un nombre prodigieux de filaments longs, excessivement ténus, ayant tout au plus pour diamètre 1/400e de millimètre; moniliformes, ou au moins noduleux; paraissant entièrement incolores sous le microscope, quoique produisant, par leur grande réunion, la couleur verdâtre des petites masses observées sans le secours des verres. Parmi ces filaments, végétant en désordre, on en voit d'autres qui rayonnent d'un centre commun, et qui annoncent que tous, d'abord, ont eu une semblable origine, et qu'ensuite, détachés de la souche mère, ils vivent isolément dans la base mucilagineuse (Barégine), qui leur sert de gangue ou d'un territoire éminemment nutritif.

3° Une grande quantité de corps assez opaques, noirâtres, les plus petits paraissant cubiques, d'autres quaternaires, ou comme formés de quatre petits cubes disposés en croix, et d'autres groupés en nombre variable. Tous ces corps, qui me paraissent des cristaux, sont empâtés, à distance, dans une mucosité particulière de forme ovoïde. Cette mucosité, ou cette espèce de géode, étant quelquefois détruite dans sa forme ovoïde, on voit les corps opaques dont je viens de parler se répandre, sans cependant s'éloigner beaucoup les uns des autres. C'est à la présence de ces corps, qui me sont entièrement inconnus, que sont dues les parties noires du mélange, et probablement aussi la coloration en noir de la Barégine, dont M. Longchamp parle dans son mémoire.

Parmi ces trois composants, on trouve encore un grand nombre de cadavres de Bacillaires et de Navicules; des frag-

ments de végétaux confervoïdes, au nombre desquels j'ai reconnu un tronçon de *Lemanea* (1); des tubes chiffonnés de conferves, des cristaux lamelleux transparents, les uns rhomboëdriques, les autres parallélogrammiques, et quelques-uns d'une forme hexagonale; des grains de sable de diverses grosseurs.

L'analyse microscopique que je viens de faire, démontre que la matière reçue nouvellement de Barèges ne peut être considérée comme étant la Barégine pure de M. Longchamp. C'est, comme on l'a vu, un mélange, une sorte de magma composé de choses fort diverses, appartenant aux trois règnes; mais dans lequel mélange se trouve une portion assez forte de matière mucilagineuse semblable à celle que M. Longchamp a nommée de la Barégine.

---

(1) *Nodularia fluviatilis*, Lyngb. Tent. Hydroph., t. XXIX, p. 99, fig. A. *Lemanea corallina*, Bory. Dict. des Sciences nat., Atl., t. II, pl. 29, fig. 2.

EXPLICATION DES FIGURES

CONTENUES DANS LA PLANCHE QUI ACCOMPAGNE CE MÉMOIRE.

A. Barégine *de M. Longchamp.*

Fig. 1. Une portion de Barégine, mouillée d'eau alcoolisée, vue à l'œil nu. Elle est transparente, et sa couleur est d'un gris de lin clair lavé d'une teinte légère de jaune ambré.

Fig. 2. La même matière vue sous le microscope armé du grossissement de 300 fois. C'est un mucilage dans lequel se trouvent des sporules ou seminules confervoïdes dont quelques-unes sont plus ou moins avancées en germination filamenteuse. On y trouve, en outre, des fragments informes, étrangers au mucilage, et qui proviennent de la détrition de corps organisés qui ont cessé d'exister.

Fig. 3 et 4. Deux masses de la même matière. 4 *a.* Une portion de trachée ou hélice végétale? trouvée dans le mucus. 4 *b.* Quelques filaments tortillés également extraits du mucus.

Fig. 5. Ces deux lignes représentent, dans leur écartement, un centième de mill., de manière à faire connaître que le globule seminulifère qui s'y trouve figuré a, pour diamètre, 1 trois-centième de mill.

B. Nostoch *thermalis*, Turp.

Fig. 1. Une portion de la prétendue Barégine de Néris, mouillée d'eau pure et vue à l'œil nu. Cette masse, qui est le *Tremella thermalis* de Thore, l'*Anabaina monticulosa* de M. Bory de Saint-Vincent, et que je crois devoir désigner sous les noms de *Nostoch thermalis*, se compose de membranes très-minces, chiffonnées, boursouflées, repliées sur elles-mêmes, et produites par le feutrage d'un grand nombre d'individus filamenteux et moniliformes.

Fig. 2. Une plus petite portion vue sous un faible grossissement du microscope.

Fig. 3. Une autre plus grossie. On voit, en *a*, une fausse membrane composée de points muqueux et comme tissée à l'aide d'un grand nombre d'individus filamenteux, très-fins. Sur cette membrane ou sous cette membrane vivent une quantité considérable d'individus filamenteux moniliformes, d'âges et de diamètres différents. Les plus gros sont seuls colorés en vert et se terminent quelquefois par un article plus développé que les autres; mais je n'ai pas vu, dans leur étendue, ces autres articles plus gros et placés, variablement, de distance en distance, et non plus ces tubes extérieurs engaînant le filament moniliforme, deux choses qui caractérisent le genre *Anabaina*.

Fig. 4. Portion très-grossie d'un individu, pour faire voir que la matière verte et vive occupe le creux de chaque article ou mérithalle.

Fig. 5. Ces deux lignes indiquent dans leur écartement 1 centième de mill. Le bout de filament qu'on y a figuré n'occupant que la moitié de la distance, a, par conséquent, 1 deux-centième de mill.

C. MÉLANGE *ou* MAGMA, *composé de choses diverses, pris dans les eaux thermales sulfureuses de Barèges par M. le docteur Aulagnier, et communiqué à M. Robiquet sous la dénomination de Barégine.*

Fig. 1. Portion de Magma mouillée d'eau et telle qu'elle se présente à l'œil nu. Son aspect comme brouillé, probablement par les mouvements que ce mélange a éprouvés pendant le voyage de Barèges à Paris, rappelle, jusqu'à un certain point, par les trois parties diversement colorées dont il se compose, celui du marbre Sainte-Anne. Les parties blanches ou blanchâtres sont de la matière chaotique, mucilagineuse, la Barégine de M. Longchamp. Les parties vert-grisâtres sont produites par la présence d'un grand nombre de filaments, très-ténus et noduleux ou moniliformes, du genre *Nostoch*. Et enfin les parties noires doivent leur existence à de nombreux corps opaques, presque noirs, que je suppose être des cristaux.

Fig. 2. Une petite portion du Magma vue sous le microscope armé du grossissement de 300 fois. On voit une base formée de matière chaotique, muqueuse, végéto-animale (Barégine de M. Longchamp). Dans cette

matière chaotique vivent, comme dans un territoire, un grand nombre d'individus du genre *Nostoch*. *aa*. Grains de sable. *b*. Cristal parallélogrammique. *cc*. Cristaux rhomboëdriques. *d*. Cristal hexaèdre. *e*. Cadavre d'une Bacillaire. *ff*. Cadavres de deux Navicules. *g*. Tronçon d'une tige de *Lemanea*. *h*. Portion tubuleuse d'un végétal confervoïde inconnu.

Fig. 3, 4 et 5. On trouve des filaments qui partent ou rayonnent d'un centre commun, et qui annoncent que tous ceux, libres entre eux, de la fig. 2 ont commencé ainsi.

Fig. 6. Quelques-uns des filaments plus grossis.

Fig. 7. Un grand nombre de corps cristalloïdes, opaques, cubiques ou groupés le plus ordinairement par quatre et en croix, enveloppés ou empâtés dans une sorte de gangue muqueuse et ovoïde. C'est à ces réunions de corps noirs que sont dues les parties noires du Magma vu à l'œil nu. *a*. Un cristal quaternaire ou en croix, isolé de la gangue muqueuse. *b*. Un autre de forme différente. Ces cristaux se terminent en pyramide.

Fig. 8. Deux lignes indiquant 1 centième de mill., pour faire connaître que les filaments n'ont, pour diamètre, que 1 quatre centième de mill.

RECHERCHES

SUR

LA TEINTURE.

Par M. CHEVREUL.

PREMIER MÉMOIRE.

INTRODUCTION ET CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Lu à l'Académie des Sciences, le 4 janvier 1836.

§ I.

INTRODUCTION.

Avant d'exposer à l'Académie plusieurs des recherches auxquelles je me suis livré depuis que j'ai été chargé de diriger les teintures des manufactures royales, il me paraît indispensable de parler brièvement du plan que j'ai suivi, et de l'ordre que j'ai cru le meilleur pour classer les faits nombreux qui composent la seconde partie du cours que je professe aux Gobelins, partie qui est consacrée à l'application de la chimie à la teinture telle que je la conçois.

Lorsqu'on cherche à reconnaître les éléments qu'il faut avoir pour résoudre les difficultés qui se présentent dans le compte qu'on veut se rendre des phénomènes de la teinture, considérée comme *art* et comme *branche de la chimie*, on est conduit à voir que ces éléments rentrent les uns dans la physique, et les autres dans la chimie.

Les éléments principaux, qui sont du domaine de la physique, se rapportent à deux principes qu'on peut nommer *le principe de mélange des couleurs* et *le principe de leur contraste simultané.*

C'est au principe du mélange des couleurs que se rattachent les faits suivants :

1° La production du vert par le mélange de molécules colorées en bleu et en jaune, la production du violet par le mélange de molécules colorées en bleu et en rouge, la production de l'orangé par le mélange de molécules colorées en rouge et en jaune.

2° La production du noir par le mélange de molécules bleues, rouges et jaunes, fixées à saturation sur une étoffe.

3° La décoloration d'une étoffe légèrement colorée, lorsqu'on y applique des molécules dont la couleur neutralise celle qui en altérait la blancheur. C'est ainsi qu'un bleu tirant sur le violet, ou un violet tirant sur le bleu, sont employés pour donner plus de blancheur aux étoffes, au papier qui ont une teinte plus ou moins jaune.

Le principe du contraste simultané des couleurs, tel que je l'ai étudié dans un mémoire qui fait partie du XIe volume du recueil de l'Académie des Sciences, faisant connaître dans quel sens s'exerce l'influence mutuelle de deux couleurs juxtaposées qu'on voit simultanément, est indispensable à connaître;

1° Lorsqu'il s'agit de comparer les couleurs de deux étoffes qu'on juxtapose pour en apprécier exactement la différence; dans ce cas, le contraste fait voir ces couleurs autrement que l'œil ne les verrait si elles étaient isolées l'une de l'autre.

2° Lorsqu'il s'agit d'apprécier si les tons d'une même gamme sont à égale distance l'un de l'autre.

3° Lorsqu'il s'agit de comparer des couleurs de teinture qui sont vues sur des fonds différents.

Les deux principes que je viens d'énoncer sont absolument opposés, puisque l'un s'applique aux cas où des rayons de différentes couleurs produisent une sensation unique, parce qu'ils arrivent sur des parties de la rétine tellement rapprochées que la perception en est confuse relativement à la distinction des parties matérielles d'où partent ces rayons, tandis que le principe du contraste s'applique aux cas où des rayons de différentes couleurs arrivant sur des parties distinctes de la rétine, nous font voir d'une manière distincte les surfaces d'où partent les rayons d'une même couleur; et, loin que la sensation soit unique, on en perçoit deux, qui, chose remarquable, sont plus différentes l'une de l'autre, qu'elles ne le seraient si elles étaient perçues isolément et successivement.

Ces deux principes se retrouvent dans tous les arts qui ont pour objet d'imiter des objets colorés quelconques, soit que ces arts emploient pour leur imitation des matières colorées divisées pour ainsi dire à l'infini comme le fait la peinture, soit qu'ils emploient des matières colorées d'une étendue sensible, tels que des fils à l'usage de la tapisserie; des pierres, des émaux et des verres colorés, à l'usage de la mosaïque, etc.

Les recherches auxquelles le contraste simultané des couleurs m'a conduit depuis la publication que j'ai faite sur ce

sujet, sont tellement nombreuses par leurs applications aux arts proprement dits et aux beaux-arts, qu'elles composent aujourd'hui la matière d'un volume in-8°, qui, je l'espère, ne tardera point à être publié.

Les éléments que la teinture considérée comme art et comme branche de la chimie, emprunte à cette science, sont excessivement nombreux, et malheureusement dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut les faire rentrer dans un petit nombre de principes: de là la nécessité, pour que des recherches auxquelles on veut se livrer soient utiles, de tenter des expériences multipliées, et de recourir avant tout à une méthode sévère pour les instituer, afin d'en déduire ensuite avec sécurité toutes les conséquences qui peuvent en découler.

La théorique chimique de la teinture repose sur quatre sortes de connaissances:

1° La connaissance des espèces de corps que les procédés de teinture mettent en contact;

2° La connaissance des circonstances où ces espèces agissent;

3° La connaissance des phénomènes qui peuvent apparaître pendant l'action mutuelle de ces espèces;

4° La connaissance des propriétés des combinaisons colorées qui se sont produites.

Commençons par signaler les difficultés que présentent, dans l'état actuel de nos connaissances chimiques, des recherches propres à fonder la théorie de la teinture envisagée sous ce point de vue, et nous exposerons ensuite quelques considérations générales relatives à la méthode à suivre pour en triompher.

§ II.

Considérations générales sur la teinture.

A. *Le faible poids de la matière colorée que le teinturier fixe sur les étoffes, est cause de plusieurs difficultés, dont les principales sont les suivantes :*

1° Si l'on veut extraire d'une étoffe une combinaison colorée, afin d'en étudier la nature, il faut traiter un poids d'étoffe assez considérable pour n'obtenir que peu de la combinaison colorée. Je donnerai une idée de la petite quantité de matière colorante qui se fixe sur les étoffes, en faisant remarquer qu'avec $0,^{gr}01$ d'indigotine dissous dans $0,^{gr}06$ d'acide concentré, j'ai teint

1 gramme de laine au ton 18 d'une gamme de 28 tons.
1 7,5
1 1

de sorte qu'on peut en conclure que 100 parties de laine sont assez fortement colorées par une quantité d'indigotine qui ne s'élève pas à 1 partie.

2° Si l'on cherche à constater directement, par l'augmentation de poids qu'une étoffe a acquise, la quantité de matière qui s'y est fixée, non-seulement cette petite quantité sera un obstacle à une détermination exacte, mais encore elle ne pourra être tentée avec certitude, qu'autant que l'on sera certain d'un procédé propre à dessécher absolument es étoffes, car s'il restait de l'incertitude sur ce procédé, on ne pourrait compter sur la détermination de la proportion

de la matière fixée à l'étoffe. Le mémoire suivant, n° 2, fera connaître la quantité d'eau que les étoffes peuvent prendre à l'atmosphère.

3° De ce que les étoffes ne fixent que très-peu de matière colorée, on est par là même obligé de prendre en considération de très-petites quantités de matières qu'elles peuvent contenir, soit accidentellement, soit naturellement, comme la laine qui contient du soufre. Il faut donc des expériences de précision pour reconnaître ces matières et apprécier l'influence qu'elles peuvent avoir. Dans un mémoire n° 3, je ferai connaître toute l'étendue de l'influence du soufre dans diverses circonstances où la laine peut être placée.

B. *De ce que les étoffes sont des composés ternaires ou quaternaires neutres, il en résulte que leurs affinités pour les acides, les bases, les matières colorées, doivent être en général peu énergiques.*

Ce défaut d'énergie des étoffes dans leurs affinités est cause des difficultés suivantes :

1° Lorsqu'on veut savoir s'il y a affinité entre une étoffe et un corps soluble dans l'eau, tel qu'un acide, une base salifiable, un sel, il se présente dans la plupart des cas une grande difficulté qui tient à la faiblesse même de l'affinité qu'on cherche à reconnaître : en effet, si le corps soluble ne colore pas l'étoffe, et qu'il forme avec elle un composé qui ne soit pas absolument indécomposable par l'eau, ce qui a lieu ordinairement, il arrive qu'en soumettant l'étoffe au lavage pour lui enlever la portion de la matière soluble qui n'est pas fixée en vertu de l'affinité, on n'a jamais la certitude de saisir précisément le moment où le lavage doit être arrêté;

par conséquent on court le risque de décomposer au moyen de l'eau la combinaison elle-même dont on veut constater l'existence. J'exposerai bientôt la méthode que j'ai employée pour surmonter cette difficulté.

2° Lorsque la matière colorée qu'on a appliquée sur une étoffe n'est point un composé défini dans la proportion de ses principes immédiats, ainsi que l'est le chromate de plomb, par exemple, dont la composition et les propriétés comme espèce sont parfaitement définies, on se représente difficilement avec précision une matière colorée complexe qui est indéfinie dans sa composition, et dont les propriétés ne sont pas encore parfaitement déterminées, par la raison que cette matière colorée complexe est le plus souvent composée de plusieurs principes immédiats qui, à cause de la faiblesse de leur affinité, peuvent être séparés plus ou moins aisément; dès lors, si l'on cherche à déterminer la composition des matières colorées de cette catégorie, on est exposé, en essayant de les isoler de tout corps étranger, d'en dénaturer la composition, par suite de la faiblesse même de l'affinité de ces principes. Il suffira de circonstances légères en apparence pour exercer sur la couleur d'une étoffe teinte une influence sensible; telle est celle d'un courant d'eau pure sur plusieurs étoffes teintes avec des matières colorées qui ne sont pas absolument insolubles, soit intégralement, soit relativement à quelqu'un de leurs principes immédiats. Je cite d'autant plus volontiers cet exemple, que j'ai vu plusieurs personnes qui ne se l'expliquaient pas. Cependant il est aisé de s'en rendre compte. En effet, si l'eau est capable d'exercer une action comme dissolvant, quoique très-faible, sur la matière colorée d'une étoffe, ou sur l'un de ses principes immé-

diats seulement, on conçoit l'influence qu'elle aura, par cette circonstance que l'étoffe teinte exposée à son contact est soumise à un agent qui a une masse considérable relativement à celle de la partie soluble, et qui agit incessamment comme dissolvant doué de toute l'énergie qui lui est naturelle, puisque les parties du liquide qui, par leur contact avec l'étoffe, lui ont enlevé quelque chose, et ont par là même perdu de leur activité, sont entraînées par le courant pour ne plus revenir. C'est par la même considération qu'on s'explique comment des eaux qui ne contiennent que de très-petites quantités de carbonate de chaux, de carbonate de fer, etc., peuvent modifier beaucoup des étoffes teintes, soit en déterminant aux dépens de leurs matières colorées un sel soluble calcaire, ferrugineux, etc., soit en ajoutant à des matières colorées insolubles de la chaux, de l'oxyde de fer, etc.

C. *De ce qu'il n'y a aucune matière tinctoriale complexe d'origine organique de celles qu'on emploie dans les ateliers, dont la composition immédiate soit connue aussi bien que l'est celle d'un alliage, par exemple, quant à la proportion des métaux qui le constitue et aux propriétés de ces métaux*, il en résulte une difficulté très-grande, lorsqu'on veut se rendre un compte exact de toutes les influences qui agissent dans une opération de teinture où cette matière complexe d'origine organique est en présence d'une étoffe, et souvent même d'un sel, d'un acide ou d'une base.

D. *Enfin, de ce qu'une matière colorante complexe d'origine organique est formée de principes immédiats ternaires*

ou quaternaires, qui sont plus ou moins altérables sous les influences réunies de l'eau, de la chaleur et de l'oxygène atmosphérique, il en résulte une quatrième cause de difficultés pour expliquer les phénomènes de l'art de la teinture, si l'on a négligé d'apprécier l'influence que les agents que nous venons de nommer peuvent exercer sur une opération dont on veut étudier la théorie.

En résumé, les recherches qui ont pour objet de donner des bases scientifiques à la teinture présentent donc des difficultés qu'on peut rapporter à quatre causes principales :

1° A la petite quantité des matières qui se fixent aux étoffes dans les procédés de teinture.

2° A la faible affinité des étoffes pour les matières auxquelles elles s'unissent.

3° A ce que toutes les matières tinctoriales complexes d'origine organique dont on fait usage dans les ateliers ne sont pas encore complétement connues dans leur composition immédiate.

4° A ce que beaucoup des principes immédiats de ces matières sont altérables dans les opérations du teinturier.

Les efforts que j'ai tentés pour triompher de ces difficultés m'ont conduit à classer les matériaux qui composent la seconde partie de mon cours de chimie appliquée à la teinture, dans un ordre tel, que, passant des choses les plus simples aux choses les plus compliquées, la solution des difficultés qui se présentent en premier lieu facilite toujours celle des difficultés plus complexes qui viennent ensuite. C'est ce que je vais essayer de faire concevoir en exposant le plus brièvement possible cette classification, qu'il me paraît d'ailleurs nécessaire de présenter à l'Académie, pour qu'elle puisse juger

de la liaison réciproque de diverses recherches que j'aurai l'honneur de lui exposer successivement dans autant de mémoires spéciaux.

1re Division. — *Préparation des étoffes.*

J'applique avec Macquer et Berthollet le nom d'*étoffes* au chanvre, au lin, au coton, à la soie et à la laine, qu'ils soient à l'état de filaments, de fils ou de tissu.

Avant de procéder à aucune recherche relative à la fixation du corps coloré sur les étoffes, il faut s'être procuré celles-ci dans le plus grand état de pureté, et connaître toutes celles de leurs propriétés qui peuvent avoir de l'influence sur cette fixation.

L'étude du blanchiment des laines considérées sous le rapport de leur aptitude si différente à se combiner aux matières colorées, et sous celui de l'influence que le soufre qu'elles contiennent exerce dans plusieurs circonstances, la détermination des quantités d'eau absorbées par les étoffes dans des atmosphères à divers degrés hygrométriques, sont les premiers objets qui fixent mon attention.

Là, je fais remarquer que le déchet que les étoffes éprouvent par le blanchiment est dû pour la plus grande partie à des corps étrangers à la matière qui les colorait, car cette matière colorante est constamment dans une proportion beaucoup plus faible qu'on le croit généralement.

2e Division. — *De l'action mutuelle des étoffes et des corps simples.*

3e Division. — *De l'action mutuelle des étoffes et des acides.*

4e Division. — *De l'action mutuelle des étoffes et des bases salifiables.*

5e Division. — *De l'action mutuelle des étoffes et des sels.*

D'après le fait que les corps simples n'ont que des affinités faibles pour les composés binaires, ternaires et quaternaires bien définis, et en tant que ceux-ci n'éprouvent point d'altération, il est évident que les étoffes ne doivent pas avoir d'affinité, ou n'en avoir qu'une très-faible, pour les corps simples, en tant qu'elles agissent sans éprouver de changement dans leur composition élémentaire. Cette proposition démontrée, j'étudie successivement l'action qu'elles éprouvent de la part des acides, des bases salifiables et des sels, en distinguant le cas où le corps avec lequel on les met en contact est soluble, et le cas où il est insoluble.

C'est là que se trouve exposée la méthode qui me guide pour découvrir s'il y a quelque phénomène propre à démontrer l'affinité d'un corps soluble pour une étoffe, lorsque le composé qui se forme n'est pas indécomposable par l'eau, car on conçoit alors qu'il n'y aurait aucune difficulté.

Voici cette méthode réduite à sa plus simple expression :

On fait l'analyse d'un poids connu de la solution qu'on veut mettre en contact avec une étoffe.

Puis on fait l'analyse d'un poids égal de la même solution qui a été en contact un temps suffisant avec l'étoffe pour être parvenu à l'équilibre chimique.

Il est clair qu'il y aura affinité si la seconde solution contient plus d'eau ou moins du corps soluble que la première.

Voici quelques résultats :

La laine, la soie, absorbent proportionnellement plus d'acide sulfurique que d'eau, lorsqu'elles sont en contact avec une solution aqueuse contenant 1/10e d'acide.

Le coton présente le résultat inverse.

Mais en les reproduisant ici, j'avoue que je n'ai pas en eux une confiance extrême ; car je ne les ai pas contrôlés suffisamment sous le rapport d'une difficulté que je vais faire connaître. C'est que les étoffes ne sont point aussi insolubles qu'on le croit généralement dans des réactifs même faibles. Dès lors, si la méthode est d'une exécution très-facile, lorsque le corps solide mis en contact avec la dissolution est absolument insoluble, il n'en est plus de même dans le cas contraire : il faut donc alors tenir compte de la matière que la liqueur a pu enlever au corps solide.

Plusieurs observations m'ont conduit à penser que la laine, la soie, et même le ligneux, pourraient bien être d'une nature plus complexe qu'on ne le croit généralement.

Quoi qu'il en soit, la méthode dont je viens de parler, étant applicable à des cas qui peuvent se présenter dans des recherches de physiologie et de toxicologie, j'ai cru devoir lui donner plus de publicité qu'elle n'en a eu jusqu'ici, quoique cependant je l'aie fait connaître avant 1830 à plusieurs personnes, et qu'elle soit mentionnée dans une thèse soutenue à l'École de médecine, par M. Blanc, le 16 août 1832.

Les réactions des bases salifiables et des sels susceptibles de colorer les étoffes, présentant les cas les plus simples de la teinture, sont aussi ceux qu'on étudie les premiers. Un exemple frappant de ces actions est celui-ci : du peroxyde de fer hydraté mis dans de l'eau avec la laine, la soie et le coton, à

la température ordinaire, colore les deux premières en s'y combinant; tandis qu'il ne s'unit point dans la même circonstance avec le coton. La fixation du bleu de Prusse sur les mêmes étoffes présente des phénomènes plus complexes, et non moins intéressants, sous le rapport des modifications que la couleur est susceptible d'éprouver de plusieurs circonstances. J'y reviendrai dans un mémoire spécial.

L'action du sulfate de peroxyde de fer est encore un exemple important à citer pour le cas où une étoffe agit avec une énergie suffisante pour rompre l'équilibre des principes immédiats d'un sel neutre, surtout lorsqu'on remarque que le coton, qui ne s'unit pas au peroxyde de fer hydraté, s'unit promptement à du sous-sulfate de peroxyde, lorsqu'il est en contact avec le sulfate neutre de cette base.

6e Division. — *De l'action mutuelle des étoffes, des composés non salins neutres aux réactifs colorés, des acides, des bases salifiables et des sels.*

L'étude des combinaisons précédentes, formées d'espèces parfaitement définies sous le rapport de la composition et des propriétés, prépare convenablement à celle plus compliquée des étoffes unies avec des composés ternaires et quaternaires, tels que l'indigotine, l'hématine, la carmine, l'alizarine, l'aurine, la lutéoline, les morins jaune et blanc, le quercitrin, etc., composés définis qui sont les principes caractéristiques colorants de l'indigo, du bois de campêche, de la cochenille, de la garance, des bois de sable, de la gaude, du bois jaune, du quercitron, etc.; matières employées dans les ateliers. Dans cette étude on comprend, bien entendu, les cas

où les étoffes sont en présence de ces composés définis, et en même temps d'acides, de bases salifiables ou de sels.

Je mentionnerai deux points de vue sous lesquels j'envisage la fixation des composés précédents sur les étoffes. Le premier est relatif au poids d'étoffe qu'un même poids pris pour unité de chaque espèce de principe colorant est susceptible de teindre; le second est relatif à l'influence que peuvent exercer, 1° la proportion de l'eau par l'intermédiaire de laquelle les corps agissent;

2° Les proportions respectives de ces corps;

3° La température;

4° Le contact de l'oxygène atmosphérique.

L'influence de ce dernier agent est dans plusieurs cas remarquable, ainsi que je le démontrerai dans un mémoire spécial. J'en citerai pour exemple le cas suivant : le principe colorant que j'ai nommé *morin blanc* teint à peine la toile de coton qui a reçu des mordants alumineux et ferrugineux; mais s'il y a contact convenable avec l'air, les couleurs jaunes et brunes qui se développent sont des plus intenses. Je dis contact *convenable*, car s'il est trop prolongé, ces couleurs intenses se détruisent. Je fais connaître beaucoup de faits analogues, lesquels démontrent qu'il y a telle opération de teinture où la couleur qui se développe résulte d'une modification qu'un composé défini colorant de l'ordre de ceux dont je parle a éprouvée de la part de l'air.

7[e] DIVISION. — *De l'action mutuelle des étoffes, des acides, des bases salifiables, des sels, et des matières tinctoriales complexes d'origine organique.*

C'est après les études précédentes, graduées comme je viens de le dire, que j'aborde enfin les cas les plus complexes, ceux où ce n'est plus un principe colorant défini, et qui a été étudié convenablement dans l'état d'isolement où l'a mis l'analyse chimique, mais une matière renfermant un principe colorant uni en proportions indéfinies, ou mêlé simplement, non-seulement à plusieurs corps incolores, mais encore, dans beaucoup de cas, à des principes colorants qui le modifient plus ou moins. Les matières colorantes complexes d'origine organique employées dans les ateliers, sont, en quelque sorte, les seules dont aient parlé les auteurs qui ont écrit des traités sur la teinture.

Sous le rapport de l'art, je me propose d'atteindre à ce double but : 1° de me rendre compte des phénomènes qui se passent dans les opérations de teinture, en recherchant la cause de chacun d'eux, et cette cause comprend la détermination des corps qui les présentent et des circonstances où ils se manifestent.

2° De réduire les procédés et les recettes de teinture à leur plus simple expression.

Mais, pour arriver à ce but, il faut triompher de difficultés qui tiennent surtout à ce que la composition immédiate des matières tinctoriales est loin d'être parfaitement connue, ainsi que je l'ai dit plus haut. Un genre de recherches qui m'a paru très-efficace est le suivant.

Après avoir examiné la manière dont se comportent, avec les diverses étoffes de ligneux, de soie et de laine, les différents principes immédiats d'une matière tinctoriale complexe, ou les extraits qui, dans l'état actuel de la science, présentent ces principes à l'état le plus voisin de celui de pureté, j'examine comment la matière complexe tinctoriale se comporte avec ces mêmes étoffes, et je cherche l'explication des phénomènes qui se présentent alors dans l'étude des faits précédents.

Ces études comparatives, faites, d'une part, avec les principes immédiats et les matières complexes d'où ils proviennent, et d'une autre part, avec les trois sortes d'étoffes qui sont du ressort de l'art de la teinture, expliquent beaucoup de faits.

Par exemple, l'indigotine et les indigos du commerce, étudiés sous ce point de vue, par rapport aux couleurs qu'ils donnent aux étoffes, en ayant égard, 1° à la diversité de ces étoffes, 2° à la diversité des cuves par l'intermédiaire desquelles on opère la teinture, présentent des résultats théoriques d'une grande netteté. Ainsi on voit :

1° Que l'indigotine pure donne au ligneux, à la soie et à la laine, la même couleur, quelle que soit l'intensité de la couleur fixée : conséquemment l'indigotine, appliquée en dégradation sur une quelconque de ces étoffes, donne un ensemble de tons corrects.

2° Que les résultats sont tout autres, lorsqu'on fait usage d'un indigo du commerce, au lieu de l'indigotine pure; non-seulement les différences peuvent tenir à la nature des étoffes, mais encore à la différence spécifique de la cuve employée, et la cause en est que, dans les cuves, l'indigotine pure est

accompagnée de principes colorants jaunes, rouges et fauves, qui sont en proportions diverses les uns à l'égard des autres, et qui ont des aptitudes différentes pour se fixer sur le coton, sur la soie et sur la laine. Ainsi, une dégradation d'indigotine sur soie opérée dans la cuve d'Inde, donne des clairs d'un bleu verdâtre, des bruns d'un bleu violet, et des tons intermédiaires bleus; et cela, parce qu'il se fixe avec l'indigotine un principe jaune dont l'influence est d'autant plus sensible que le ton est plus faible.

Des expériences instituées d'après cette méthode, servent, 1° à contrôler les analyses immédiates des matières tinctoriales, puisque la connaissance parfaite des principes immédiats d'une de ces matières doit expliquer tous les phénomènes que cette dernière présente dans son emploi en teinture.

2° A expliquer comment il se fait que les teinturiers qui se livrent à la teinture du coton, ont souvent, sur la nature de la même matière colorante, des idées fort différentes de celles des teinturiers qui ne teignent que la soie ou la laine, parce qu'en effet il est telle matière colorante complexe qui ne cède au coton qu'un seul principe colorant, tandis qu'elle en cède deux à la soie ou à la laine. C'est ce qui explique comment il y a des indienneurs qui n'admettent qu'un seul principe colorant rouge dans la garance, tandis que les teinturiers en soie, et surtout en laine, en admettent volontiers trois, un rouge, un jaune et un fauve.

Mes anciennes expériences sur les matières colorantes, particulièrement celles sur le bois de campêche, m'ont été d'un grand secours lorsque j'ai cherché à déterminer la composition de composés auxquels les étoffes teintes avec des matières d'origine organique doivent leur couleur. En effet, sachant

depuis longtemps que les sels à base insoluble, c'est-à-dire, ceux d'usage en teinture sous le nom de mordants, pour fixer les principes colorants solubles, ont une tendance, lorsqu'on mêle leur solution avec celle de ces derniers principes, à former un précipité équivalent à *principe colorant + sous sel,* et que ce précipité, par un lavage suffisant, se réduit à un composé insoluble de *principe colorant et d'une base qui fait quelquefois fonction d'acide,* j'ai été conduit à rechercher si ce n'était pas de pareils composés qui tendraient à se former dans les opérations de teinture, soit lorsque ces matières colorantes organiques sont en présence d'étoffes préalablement mordancées ou en présence d'étoffes préalablement non mordancées, soit enfin lorsque des étoffes teintes sont soumises à un lavage alcalin, ainsi que cela se pratique dans la teinture du coton en rouge turc : l'expérience a confirmé cette induction, puisque j'ai constaté que le coton teint en cette couleur, pour laquelle on fait usage d'alun, examiné après l'avivage, n'a présenté à l'analyse aucune trace d'acide sulfurique.

J'ajouterai à ce résultat que si deux échantillons de coton rouge turc rosé au moyen d'une préparation d'étain, qui m'ont été remis comme ayant été alunés, l'ont été réellement, il s'ensuivrait qu'il y a telle opération de teinture où une base, fixée d'abord à un principe colorant et à une étoffe, peut être éliminée par une autre base qui en prend la place; car les deux échantillons dont je parle non-seulement ne contenaient pas d'acide sulfurique, mais ils ne contenaient pas ou presque pas d'alumine : cette base avait été remplacée par du peroxyde d'étain.

Enfin, des expériences m'ayant démontré, 1° l'influence

qu'ont les matières décidément alcalines pour accélérer, par l'oxygène atmosphérique, la destruction des principes colorants d'origine organique solubles dans l'eau; 2° l'acidité du peroxyde d'étain; 3° la tendance de l'alumine à jouer le rôle d'acide dans plusieurs combinaisons, notamment dans celles qu'elle contracte avec les principes colorants, ces résultats m'ont semblé expliquer pourquoi ces deux oxydes sont si précieux dans la teinture pour fixer les matières colorantes combustibles sur les étoffes.

8e DIVISION. — *Stabilité de la couleur des étoffes teintes, relativement à la chaleur, la lumière, l'eau, l'oxygène, l'air, les débouillis et les réactifs.*

Les recherches que j'ai entreprises sur la stabilité des matières colorées que le teinturier fixe sur les étoffes, ont été dirigées conformément aux vues énoncées dans mes Considérations générales sur l'analyse organique immédiate (1824). Je ne me suis donc pas contenté d'observer les changements que des étoffes éprouvent lorsqu'elles sont exposées à l'air, ainsi qu'on l'a toujours fait, mais j'ai suivi en même temps les modifications qu'éprouvaient des échantillons des mêmes étoffes placés dans le vide sec, dans la vapeur d'eau pure, le gaz hydrogène sec, l'air sec et l'air saturé de vapeur d'eau. Mes observations, continuées des années entières, prouvent combien les idées généralement répandues sur ce sujet sont vagues et souvent même inexactes; elles donnent sur la théorie du blanchiment opéré par les seuls agents naturels une base expérimentale qui manquait absolument. Enfin, la conclusion à laquelle elles conduisent, conforme à ce que j'ai dit dans

l'ouvrage précité, est que les altérations des composés dits organiques, que l'on attribue si souvent à la chaleur et à la lumière, sont le résultat de plusieurs causes qui agissent en même temps que ces agents. C'est, au reste, l'objet d'un mémoire spécial que je présenterai bientôt à l'Académie.

Je me suis appliqué à trouver des moyens simples de reconnaître les matières qui peuvent être fixées sur les étoffes, parce que j'ai pensé que le degré de stabilité de ces matières une fois déterminé, on pourrait induire, des essais qui feraient connaître la composition de celles qui sont fixées à une étoffe donnée, si la couleur de cette étoffe résistera ou ne résistera pas aux agents atmosphériques.

Enfin, la seconde partie de mon cours est terminée par l'examen des rapports de la teinture avec la chimie générale et l'optique.

J'ose espérer que l'Académie trouvera, dans l'exposé que je viens de tracer des travaux auxquels je me suis livré, depuis dix ans que je suis aux Gobelins, le motif de la rareté des communications que j'ai eu l'honneur de lui faire durant ce temps; manquant de bases, obligé de les fonder moi-même, ayant à surmonter encore des obstacles d'un autre genre que ceux que j'ai signalés, je me suis trouvé dans l'impossibilité de me livrer à aucune recherche approfondie avant d'avoir saisi, par des essais préliminaires et fort longs, l'ensemble du sujet que je me suis proposé de traiter.

L'exposé que je viens de faire de la classification des matières qui composent la seconde partie du cours que je professe aux Gobelins, me permettra de présenter à l'Académie

des mémoires spéciaux, sans que je puisse craindre le reproche qu'ils manquent de coordination, parce que l'ordre de leur publication successive pourrait différer beaucoup de la place que chacun doit occuper dans l'ouvrage pour lequel ils ont été entrepris.

Je ne crois pas superflu de placer à la suite de ce premier mémoire sur la teinture quelques considérations relatives aux divers degrés de perfectionnement auxquels les arts chimiques en général et la teinture en particulier sont arrivés, respectivement, par suite de l'influence que la chimie, d'où il tire leur caractère général, a eue sur leurs progrès.

Envisagés sous ce point de vue, les arts chimiques se groupent en trois catégories.

La première renferme des arts qui n'ont point été, pour ainsi dire, éclairés dans l'ensemble de leurs procédés par les principes de la science : telle est la teinture, qui se compose plutôt de recettes que d'une suite de procédés raisonnés.

La seconde renferme des arts qui réclament la lumière de la science, plutôt pour éclairer quelques points particuliers de certains procédés, que l'ensemble de l'art lui-même : telle est la sidérurgie.

La troisième comprend des arts qui sont à peu près arrivés à la perfection ; telles sont la fabrication des acides sulfurique, hydrochlorique, tartrique ; la fabrication des sulfates de fer, de cuivre, d'alumine et de potasse ; la fabrication du sous-carbonate de soude, etc.

Si maintenant on considère successivement les arts de cha-

que catégorie dans leurs rapports avec les connaissances chimiques auxquelles ils appartiennent, en ayant égard au degré de certitude de ces connaissances, on s'expliquera cet état de choses, en même temps qu'on appréciera à leur juste valeur les progrès réels que l'industrie doit à la chimie.

A. Les arts de la troisième catégorie, dont les procédés sont en quelque sorte, par leur précision, des opérations de laboratoire, n'ont été amenés à ce degré de perfection que parce que la science a parfaitement déterminé, 1° les diverses espèces de corps qui sont les matières premières de ces arts; 2° toutes les combinaisons qu'elles sont susceptibles de former dans les circonstances où l'industrie les place; 3° les modifications que ces espèces et leurs combinaisons mutuelles peuvent éprouver en raison des proportions respectives suivant lesquelles on les fait réagir, de la température à laquelle on les expose, du dissolvant qui sert à les traiter, etc., etc.

B. Les arts de la deuxième catégorie présentent quelques procédés qui sont encore loin d'être arrivés au degré de perfection de ceux qui appartiennent aux arts de la troisième, et cela par les raisons suivantes : 1° si les espèces de corps qui sont mises en présence par ces procédés sont connues, toutes les modifications qu'elles peuvent éprouver alors ne le sont pas; et dans ces modifications nous comprenons celles qui résultent de combinaisons et celles qui ne dépendent que de simples arrangements de particules;

2° Nous n'avons que fort peu de connaissances positives sur ce qui se passe dans plusieurs cas; par exemple, lorsqu'un corps solide, comme un sulfure, un oxyde, est décomposé par un corps également solide, qui ne touche le premier que par sa surface; ou bien encore lorsqu'un corps

solide se combine, sans perdre sa forme ni la cohésion de ses parties, avec un autre solide qui pénètre le premier jusqu'au centre, ainsi que cela a lieu dans le procédé au moyen duquel on acière le fer par cémentation.

C. Le défaut de précision des arts de la première catégorie vient non-seulement de ce que la science n'a pas éclairé des points analogues à ceux que nous venons de citer en considérant les arts de la deuxième catégorie, mais encore de ce qu'elle n'a pas déterminé : 1° les espèces des composés ternaires et quaternaires dits organiques, sur lesquels ces arts travaillent; 2° toutes les modifications que ces espèces sont susceptibles d'éprouver dans les circonstances où elles sont placées; modifications qui peuvent porter sur la proportion des éléments, sur l'arrangement des atomes et des particules, enfin sur les combinaisons que ces espèces sont susceptibles de contracter les unes avec les autres, ou avec des acides, des bases, des sels, en présence desquels elles se trouvent.

Il est évident maintenant que l'on peut apprécier avec justesse jusqu'où s'étend aujourd'hui l'influence que la chimie a eue sur les arts qui découlent de cette science; il est évident que les auteurs qui ont parlé avec le plus d'enthousiasme des progrès que la chimie a fait faire à l'industrie, n'ont point exagéré s'ils n'ont voulu désigner que les arts compris dans la troisième catégorie, mais qu'il en est autrement s'ils ont parlé de tous les arts chimiques indistinctement; car ceux de la première et de la deuxième ne pourront passer dans la troisième qu'à l'époque où la science aura fait disparaître les lacunes que nous avons signalées et les difficultés qui naissent du défaut des connaissances précises qui doivent servir de guide au praticien éclairé.

Il y a encore deux considérations que je n'ai pas négligées.

La première a été d'envisager l'art de la teinture comme un sujet d'étude capable de réagir sur la théorie même, en offrant des cas d'actions moléculaires que la chimie générale n'a pas compris jusqu'ici dans son domaine, et qui, en s'y plaçant, sont susceptibles d'éclairer des points restés obscurs, tels, par exemple, qu'on en trouve sur la limite de la chimie et de la physique.

Enfin la seconde considération a été de rechercher les analogies qui peuvent exister entre certaines opérations de la teinture et celles d'autres arts qui, quoique différant du premier par le but de leur utilité spéciale, ont avec lui une grande intimité quand on les envisage sous le point de vue des forces moléculaires qui amènent les modifications que l'on veut produire dans les matières objets de ces arts. J'en citerai deux exemples.

1er *Exemple.* — On unit la laine, la soie, et même le coton à l'alun et à d'autres sels, non pour les conserver, mais pour les rendre aptes à se combiner avec des principes colorants, qui, sans l'intermède de ces sels, se seraient fixés aux étoffes, mais ne leur auraient donné que des couleurs aisément destructibles sous l'influence de la lumière et des agents atmosphériques. Eh bien, cet alun, auquel on associe le sel marin, puis le suif, est uni aux peaux de bœuf, etc., non plus dans la vue de les rendre propres à fixer des principes colorants, mais pour les conserver et leur donner les qualités qu'on recherche dans le cuir hongroyé.

2e *Exemple.* — En faisant agir sur des étoffes des matières astringentes, telles que la noix de galle, le sumac, le bablah, etc., vous allez donner aux premières des couleurs

plus ou moins prononcées, par suite de leur union avec des matières astringentes qui sont toutes plus ou moins colorées. En associant à ces matières différents sels, vous allez développer des couleurs plus ou moins foncées : si vous vous servez, par exemple, de l'une des trois matières astringentes précitées et d'un sel de fer, vous aurez la base de la teinture en noir. Dans ces opérations, la matière astringente est surtout employée pour former avec l'étoffe et un oxyde métallique une combinaison colorée. Eh bien, les peaux de bœufs, de chevaux, etc., gonflées convenablement et mises dans des fosses avec de l'eau et une matière astringente, telle que l'écorce de chêne, se combinent peu à peu avec la matière astringente que l'écorce a cédée d'abord à l'eau, et il en résulte du cuir tanné; dans ce cas la matière astringente n'est point destinée à colorer le cuir, mais seulement à le conserver; car ce n'est qu'accidentellement à l'art du tanneur qu'une peau tannée, au moyen d'une certaine matière astringente, est susceptible de se colorer en noir par le contact d'un sel de fer. Ces exemples démontrent combien il est intéressant de considérer des opérations appartenant à des arts différents, sous le rapport des analogies scientifiques qu'elles peuvent avoir ensemble; car si l'on ne voulait pas admettre qu'il résulte de cette comparaison des connaissances propres à faire faire des progrès à l'industrie, on ne pourrait se refuser de reconnaître que ces rapprochements sont très-favorables à l'enseignement, et qu'ils peuvent ajouter à l'intérêt des traités généraux, où l'on évite de parler des arts à cause des détails dans lesquels on serait obligé d'entrer.

RECHERCHES

SUR

LA TEINTURE.

Par M. CHEVREUL.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

DES PROPORTIONS D'EAU QUE LES ÉTOFFES ABSORBENT DANS DES ATMOSPHÈRES A 65°, 75°, 80° ET 100° DE L'HYGROMÈTRE DE SAUSSURE.

Lu à l'Académie des Sciences, le 21 mars 1836.

Avant de chercher à reconnaître la quantité d'eau à l'état de vapeur que prennent, dans des atmosphères à divers degrés de l'hygromètre de Saussure, des étoffes préalablement desséchées, je fis différents essais, afin de constater le procédé le plus convenable pour dessécher les étoffes aussi bien que possible. Celui auquel j'ai donné la préférence est le suivant :

J'introduis dans un tube courbé de $0^{m},03$ de diamètre des quantités d'étoffe qui n'excèdent pas $3^{gramm.},5$, et qui ne sont pas au-dessous de $0^{gramm.},4$; la partie courbe du tube où se

trouvent les étoffes plonge dans un bain d'huile dont la température est maintenue pendant trois heures à 120° centigrades. Les deux branches du tube communiquent chacune avec un tube de verre droit rempli de fragments de chlorure de calcium. L'un des tubes droits, d'un mètre de longueur, reçoit, d'un soufflet à pédale, de l'air qui arrive sec dans le tube courbé, tandis que l'autre tube droit, de $0^{m},200$ de longueur, permet à l'air qui a passé sur les étoffes de s'écouler dans l'atmosphère, après qu'il a soulevé quelques millimètres de mercure. Les étoffes, une fois séchées, sont tirées rapidement du tube et renfermées aussitôt dans une capsule de verre mince, qui est fermée hermétiquement au moyen d'une glace dépolie. C'est dans cet état qu'on les pèse par substitution, avec une excellente balance de Fortin.

En répétant la dessiccation à la même température, et durant le même temps, dans un tube où le vide était fait et maintenu, et où une quantité suffisante de chlorure de calcium absorbait toute la vapeur d'eau qui pouvait se dégager des étoffes, je n'ai point obtenu une dessiccation plus forte que par le procédé précédent; et il y a plus, c'est que, pour peu que les étoffes soient un peu pressées, la dessiccation ne s'en fait pas aussi bien que si elles étaient exposées à 100 degrés dans une capsule où l'air se renouvellerait, même lentement.

Je fais observer qu'ayant prolongé la durée de l'opération jusqu'à cinq heures, je n'ai pas obtenu une dessiccation plus forte que celle qui résultait d'un séjour des étoffes de trois heures dans le tube. Enfin, je n'ai pas eu de différence notable, 1° en exposant d'abord les étoffes dans des atmosphères humides et les séchant ensuite; 2° en desséchant d'abord les étoffes, puis les exposant dans des atmosphères humides.

Je dépose sur le bureau de l'Académie un tableau renfermant les résultats des expériences que j'ai faites sur vingt et un échantillons d'étoffes de chanvre, de lin, de coton, de soie et de laine à l'état de filasse, de poil ou de bourre, à l'état de fil et à l'état de tissu.

Ce tableau se compose de onze colonnes. La première comprend les noms des échantillons;

La seconde, les poids des étoffes séchées pendant trois heures à 120 degrés, soit dans le vide sec, soit au moyen d'un courant d'air sec;

La troisième, les poids des étoffes après dix jours dans une atmosphère à 65 degrés de l'hygromètre et 20 degrés du thermomètre;

La quatrième, les poids des étoffes après dix jours dans une atmosphère à 75 degrés de l'hygromètre et 20 du thermomètre;

La cinquième, les poids des étoffes après dix jours dans une atmosphère à 80 degrés de l'hygromètre et 20 du thermomètre.

Je m'assurai qu'au bout de dix jours les étoffes étaient en équilibre d'humidité avec l'atmosphère ambiante.

Enfin, les six dernières colonnes comprennent les poids des étoffes exposées dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à la température de 20 degrés, après un séjour de 24, 96, 192, 288, 324 heures; enfin, après vingt jours.

J'ai fait tous mes efforts pour maintenir constamment la température et l'humidité aux mêmes degrés. Je n'oserais pas dire qu'il n'y ait eu aucune variation; mais je puis affirmer que celles qui ont eu lieu n'ont exercé aucune influence sur mes résultats.

Je vais tirer maintenant plusieurs conséquences de mes observations.

Chanvre.

La filasse de chanvre sérancée, non blanchie, absorbe plus d'humidité que le fil de chanvre non blanchi : mais la différence est faible.

La toile de chanvre a absorbé très-sensiblement moins d'eau que le fil et la filasse; mais la différence ne doit pas être attribuée exclusivement à la forme de tissu, puisque la toile soumise à l'expérience avait été blanchie, et que la filasse et le fil ne l'avaient pas été.

Lin.

La filasse de lin non blanchie et le fil de lin écru ont absorbé plus d'eau que la filasse et le fil blanchis.

D'une autre part, les filasses ont notablement plus absorbé d'eau que leurs fils respectifs, même dans une atmosphère saturée; ce qui est conforme à ce que j'ai observé pour le chanvre.

Coton.

Le coton en poil absorbe plus d'eau que le coton filé et le coton tissé, et sensiblement moins que les filasses de chanvre et de lin non blanchies.

Le coton filé a absorbé un peu moins que le coton tissé. Je n'oserais affirmer que cette différence, qui est très-légère d'ailleurs, fût essentielle; car, dans une série d'expériences autre que celle du tableau, j'ai obtenu le résultat

inverse; 100 de fil de coton absorbèrent 25,93 d'eau, tandis que 100 de toile de coton en absorbèrent 25,12.

On doit remarquer que le pouvoir absorbant de la toile de coton blanchie est sensiblement le même que celui de la toile de chanvre blanchie.

Soie.

La soie écrue, soit grége, soit grenade, contient une matière qui est soluble dans l'eau bouillante et dans l'eau de savon, également bouillante, tandis que la soie est insoluble dans ces liquides. Eh bien, cette matière, que l'on appelle improprement *gomme* ou *vernis* de la soie, augmente le pouvoir qu'a cette étoffe d'absorber la vapeur d'eau; les soies écrues absorbent donc sensiblement plus d'eau que les soies décreusées.

Dans une atmosphère saturée, la soie tissée a absorbé un peu plus que la soie grége décreusée. Je n'oserais affirmer qu'il en soit toujours ainsi, ayant eu un résultat différent dans une autre série d'expériences, où la soie tissée n'absorba pour 100 que 28,10.

Laine.

Avant d'examiner les quantités d'eau absorbées par les divers échantillons de laine, je ferai quelques observations sur la *laine en suint.*

Cette matière est la seule des étoffes soumises à la dessiccation qui ait été traitée par le procédé suivant : On a commencé par en exposer, pendant dix jours, dans une atmosphère

à 75 degrés de l'hygromètre et à 20 degrés de température; la laine, au bout de ce temps, pesait 1gr,349; on l'a ensuite exposée dans des atmosphères à 80 et 100 degrés, puis on l'a exposée vingt-quatre heures au vide sec : son poids a été trouvé alors de 1gr,147. Soupçonnant que la dessiccation n'était pas parfaite, je l'ai soumise pendant trois heures au procédé de dessiccation décrit ci-dessus ; son poids s'est réduit à 1gr,127. Le tableau contient le pouvoir absorbant calculé dans les deux suppositions que le poids réel était 1,147 et 1,127; mais je ferai remarquer que le premier poids est trop fort, parce que la laine retenait certainement de l'humidité, et que, d'un autre côté, le second est trop faible, parce que l'air avait entraîné une matière odorante, et que la laine avait abandonné des traces de matière grasse sur les parois du tube à dessécher. Quoi qu'il en soit, les différences ne sont pas très-grandes, et le résultat moyen doit s'approcher beaucoup de la vérité.

La laine en suint absorbe des quantités considérables d'eau, puisqu'elle peut plus que doubler de poids dans une atmosphère saturée. Ce grand pouvoir absorbant est dû à des principes immédiats du suint, qui sont déliquescents.

Il n'est pas permis de mettre en doute que la laine désuintée, qui a été dépouillée des deux matières grasses que j'ai fait connaître antérieurement à l'Académie, est plus hygrométrique que la laine qui a été désuintée, c'est-à-dire, simplement lavée à l'eau.

Le cachemire en poil non lavé a probablement, à cause de sa division et de la petite quantité de suint qu'il contient, un pouvoir absorbant un peu plus grand que celui de la laine de mérinos simplement lavée, et qui finit même par dépasser celui de la laine de mérinos privée de ses matières grasses.

Le fil de laine a un pouvoir absorbant plus grand que la laine désuintée. Je n'oserais affirmer que ce résultat est toujours constant; car, dans une série d'expériences, j'ai observé l'inverse.

Enfin, la laine confectionnée en drap a un pouvoir absorbant un peu plus grand que celui de la laine lavée à l'eau. J'ai eu ce résultat dans deux séries d'expériences, et l'inverse dans une troisième série; mais la différence était faible.

Je dois maintenant signaler le phénomène suivant, qui s'est constamment reproduit dans mes recherches.

C'est qu'après une exposition de vingt jours dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, tous les échantillons d'étoffes de ligneux et de soie ne présentaient pas de gouttelettes d'eau, même quand on les examinait à la loupe; dans la même circonstance, la laine en suint, la laine en fil, la laine en drap, le cachemire en poil, en présentaient, et même la laine lavée et la laine traitée par l'eau et l'alcool.

Si les étoffes de ligneux et de soie ne se recouvrent pas de gouttelettes dans les circonstances où il s'en manifeste sur les étoffes de laine, cependant elles sont susceptibles d'en présenter lorsqu'on les conserve pendant plusieurs mois dans une atmosphère saturée de vapeur. Une fois que l'eau s'est condensée en gouttelettes à leur surface, elles peuvent augmenter beaucoup de poids en sus de celui qui est indiqué dans la dixième colonne du tableau, et, si les circonstances ne permettent pas qu'elles se dessèchent, elles pourront s'altérer très-rapidement, dans le cas surtout où il pourra se développer des moisissures.

Si je ne puis démontrer que, dans les circonstances où j'ai observé beaucoup de gouttelettes sur d'autres étoffes que des

étoffes de laine, ces gouttelettes ne provenaient pas d'un refroidissement que la vapeur aqueuse de l'atmosphère ambiante avait éprouvé, j'ai suivi trop attentivement la production des gouttelettes sur les étoffes de laine, quand il n'y en avait pas de déposées sur les étoffes de ligneux et de soie, pour ne pas croire que, dans ce cas, la production des gouttelettes n'était pas due à une précipitation de vapeur occasionnée par un refroidissement qui aurait agi hors de la sphère d'activité des étoffes de laine.

Mes expériences prouvent quelles quantités d'eau les étoffes peuvent absorber à l'atmosphère, sans paraître mouillées à la vue, puisque j'ai eu l'attention de signaler l'apparition du phénomène par le mot *gouttelette*, écrit au-dessus de l'étoffe qui en présente; mais j'ajouterai que des étoffes, sur lesquelles on ne voit pas de gouttelettes, peuvent contenir cependant assez d'eau pour humecter sensiblement, quoique légèrement, le papier joseph contre lequel on les presse.

Si nous prenons maintenant les extrêmes des quantités d'eau absorbées par les étoffes de diverses natures, en excluant celles qui contiennent une quantité notable de matière étrangère, telles que la soie écrue, la laine en suint, et en excluant les cas où il s'est manifesté des gouttelettes d'eau à la surface des étoffes soumises à l'expérience, nous aurons; pour 100 d'étoffe sèche :

Pour les étoffes de chanvre,	35,40 et 24,34
Pour les étoffes de lin,	32,87 et 25,65
Pour les étoffes de coton,	30,87 et 23,30
Pour les étoffes de soie décreusée,	33,20 et 28,91
Pour les étoffes de laine,	36,70 et 28,01

On voit donc que les étoffes de diverses natures chimiques ne présentent pas de grandes différences dans les poids d'eau qu'elles sont susceptibles d'absorber respectivement dans les mêmes circonstances.

Il serait superflu, sans doute, de faire remarquer les conséquences que l'on peut déduire du tableau que j'ai déposé sur le bureau de l'Académie, pour éclairer plusieurs questions qui se présentent assez fréquemment dans le commerce, relativement au poids très-différent que peut avoir la même étoffe, suivant qu'elle est plus ou moins sèche. J'ai tout lieu de croire mes expériences exactes, parce que, depuis huit ans que je me suis occupé de ce sujet, j'ai apprécié les difficultés qu'il fallait surmonter pour arriver à des résultats satisfaisants.

NOMS DES ÉTOFFES SOUMISES À L'EXPÉRIENCE.	POIDS DES ÉTOFFES après un séjour de 3 heures dans le vide sec à 120°, ou une exposition de 3 heures à un courant d'air sec à une température de 120°.	POIDS des étoffes après 10 jours dans atmosphère. Therm. 20°. Hygro. 65°.	POIDS des étoffes après 10 jours dans atmosphère. Therm. 20°. Hygro. 75°.	POIDS des étoffes après 10 jours dans atmosphère. Therm. 20°. Hygro. 80°.	Poids des étoffes dans une atmosphère à 20° de température, et à 100° de l'hygomètre, après 24 heures.	96 heures.	192 heures.	288 heures.	324 heures.	20 jours.
Filasse de chanvre sérancée non blanchie	100	109,90	111,55	111,77	120,78	123,55	134,44	134,58	135,40	135,40
Fil de chanvre non blanchi	100	109,28	110,90	111,06	119,72	122,42	132,63	132,94	132,94	132,94
Toile de chanvre blanchie	100	106,31	107,62	107,62	114,26	114,88	124,09	124,34	124,34	124,34
Filasse de lin non blanchie	100	110,82	112,99	112,99	122,16	124,71	131,08	132,87	132,87	132,87
Filasse de lin blanchie	100	108,08	109,92	110,09	116,90	120,00	126,90	128,20	128,81	128,81
Fil de lin écru	100	110,31	111,81	112,06	120,06	122,50	129,25	129,68	130,62	130,62
Fil de lin blanchi	100	107,40	108,65	108,71	115,08	117,40	123,65	124,77	125,65	125,65
Coton en poil	100	107,89	108,91	109,43	116,64	117,16	130,02	130,02	130,87	130,87
Fil de coton blanchi	100	105,66	106,64	106,97	116,19	116,45	122,38	122,38	123,30	123,30
Toile de coton blanchie	100	106,54	107,28	107,42	113,77	114,74	123,34	123,34	124,90	124,90
Soie écrue, grége, jaune	100	109,74	110,74	110,86	120,06	124,53	130,95	133,34	135,00	135,00
Soie grége décreusée (filoselle)	100	107,64	108,47	109,02	116,75	118,78	127,25	128,26	128,91	128,91
Soie grenade écrue	100	108,93	110,23	110,32	118,60	121,86	133,20	133,20	133,20	133,20
Soie grenade décreusée	100	108,60	109,97	110,10	118,44	120,22	131,01	131,01	131,01	131,01
Toile de soie (ruban)	100	109,43	110,44	111,11	117,17	117,17	124,58	124,58	129,62 (Pas de gouttelettes à la surface des étoffes.)	129,62
Laine de mérinos en suint	100 (1)		117,61	118,39	139,92	156,05	189,68	194,59	Gouttelettes 202,70	216,12
	100 (2)		119,69	120,50	142,41	158,82	192,81	198,04	206,29	219,96
Laine de mérinos lavée à l'eau distillée	100	110,79	112,28	112,28	120,32	120,66	128,01	128,01	128,01	128,01
Laine de mérinos épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther.	100	112,18	113,49	113,76	124,50	125,82	132,11	132,11	132,11	132,11
Fil de laine	100	112,40	114,12	114,19	123,72	126,73	136,41	136,70	Gouttelettes 137,49	137,49
Cachemire en poil non lavé	100	112,70	113,90	114,62	123,02	125,65	134,77	138,61	Gouttelettes 149,88	160,19
Toile de laine foulée blanche	100	111,90	113,39	113,39	121,85	124,62	129,49	133,83	Gouttelettes 133,83	133,83

(1) Poids de la laine en suint séchée par une exposition de 24 heures dans le vide sec.
(2) Poids de la laine en suint séchée par un courant d'air sec, la laine ayant été exposée pendant 3 heures à 120°.

OBSERVATIONS

Sur un organe nouveau placé entre les vésicules du tissu cellulaire des feuilles, dans un certain nombre d'espèces végétales faisant partie de la famille des Aroïdes, et auquel je propose de donner le nom de Biforine.

Par M. TURPIN.

Lues à l'Académie des Sciences le 16 mai 1836.

Si quelquefois, dans les sciences, on est conduit, par la seule force de l'analogie, à la découverte de faits simplement présumés jusque-là, souvent aussi des découvertes plus ou moins importantes sont le seul fruit du hasard.

Telle est celle dont je vais avoir l'honneur d'entretenir pendant quelques instants l'Académie.

En continuant mes recherches d'organogénie sur les tissus cellulaires des végétaux et sur la globuline pariétale contenue dans chacune des vésicules dont l'ensemble constitue la charpente de ces tissus, j'aperçus, au mois de juillet dernier, sous mon microscope, des corps qui me parurent entièrement nouveaux, et qui me frappèrent, soit sous le rapport de leur singulière structure, soit sous celui, bien plus surprenant, de leurs divers mouvements. Au premier instant je crus que

j'avais affaire à des animalcules ou au moins à quelque espèce de très-grandes Navicules, mais, les observant avec plus d'attention, je vis bientôt que tous ces mouvements, qui continuaient de me récréer, n'étaient dus qu'à des causes purement physiques et organiques, qu'à la vérité je ne pouvais encore m'expliquer, mais auxquelles, bien certainement, la vie animale n'avait aucune part.

C'est après avoir terminé l'analyse microscopique des tissus dont se compose la tige tuberculeuse, arrondie et souterraine (1) du chou caraïbe (*Caladium esculentum*) (2), et plus spécialement celle du tissu cellulaire et de la très-petite et très-abondante globuline nutritive (3) de ces tubercules alimentaires, que, voulant étudier comparativement la globuline verte des feuilles de la même espèce, comestibles aussi, je fis la découverte des Biforines, sujet de ce mémoire.

Mais avant de vous entretenir de ces corps nouveaux, qu'il me soit permis, Messieurs, pour plus de clarté, de fixer un instant votre attention sur les caractères de la tige souterraine de ce *Caladium*, soit ceux que l'œil nu peut saisir, soit ceux qui sont vraiment microscopiques.

---

(1) Rhizome.

(2) *Arum esculentum*, Linn. Caladium esculentum, Vent., Plant. du jardin de Cels, n° 30.

(3) Fécule.

Caractères vus à l'œil nu.

Les tiges tuberculeuses, arrondies et souterraines du *Caladium esculentum* sont grosses comme le poing, et paraissent quelquefois lobées par le développement de quelques bourgeons latéraux, ce que l'on voit assez souvent aussi dans les Pommes de terre (1) et les Topinambours. Leur surface brune et un peu rugueuse présente le caractère distinctif des véritables tiges, quel que soit celui des trois milieux dans lequel celles-ci végètent; caractère absolument tranché, que j'ai déjà fait connaître ailleurs, et qui consiste dans la présence des nœuds vitaux disposés symétriquement à la surface. Cette disposition est ici, comme dans le plus grand nombre des végétaux monocotylédones (2), alterne et en spirale. L'écorce n'est pas distincte du reste du tissu.

La coupe ou la cassure d'un tubercule offre une substance blanche, grenue, assez aqueuse à l'état frais, et traversée,

---

(1) Dans un de mes mémoires publiés dans ceux du Mus. d'hist. nat., j'ai donné la figure d'une très-grosse pomme de terre rameuse, dans laquelle on comptait l'existence de quatre générations qui s'étaient successivement développées dans l'espace de quelques mois.

(2) La disposition opposée des nœuds vitaux sur les tiges, et par conséquent celle des feuilles qui en émanent comme appendices, n'existe point chez les végétaux monocotylédones, mais, dans quelques espèces, comme les *Ravenala*, les *Strelitzia*, etc., les nœuds vitaux et les feuilles, quoique toujours alternes, sont distiques, ou, autrement dit, disposés sur deux côtés.

sans ordre, par des veinules d'un fauve clair. A la surface de cette coupe apparaissent bientôt un grand nombre de gouttelettes laiteuses, blanches, semi-transparentes, visqueuses et filantes lorsqu'on les touche.

Ces gouttelettes, formées par le suc propre dans lequel réside exclusivement la partie âcre et vénéneuse du tubercule, sortent par l'ouverture des vaisseaux qui se sont trouvés divisés au moment de la section du tubercule.

Caractères microscopiques des composants organisés formant, par simple contiguïté, toute la masse d'un tubercule.

De petites tranches très-minces de tubercule, mises dans une guttule d'eau entre deux lames de verre et placées ensuite sous le microscope armé du grossissement d'environ 300 diamètres, montrent que les composants organisés de toute la masse tuberculeuse sont au nombre de cinq, savoir : 1° les vésicules constituant, par contiguïté, le tissu cellulaire (1);

---

(1) Tant que l'on a cru que le tissu cellulaire végétal était une masse homogène de matière organique simplement cellulée, comme l'est, par exemple, un morceau de fromage de Gruyère, ou bien encore comme les cellules ou alvéoles à cloisons communes des abeilles, la dénomination de cellulaire était convenable; mais dès que l'on s'est aperçu que ce tissu primitif des végétaux est une agglomération de vésicules simplement contiguës les unes aux autres, tout aussi distinctes entre elles, tout aussi vitalement indépendantes que le sont les nombreux œufs agglomérés d'une carpe, ou bien encore toutes les graines renfermées dans une capsule de pavot, alors sa dénomination dut être changée en celle plus convenable d'*utriculaire* ou de *vésiculaire*.

2° la globuline ou fécule (1) contenue dans ces vésicules; 3° les tigellules confervoïdes (2) ou vaisseaux; 4° les fibres qui avoisinent ces vaisseaux; 5° la globuline éparse et suspendue dans l'eau du suc propre ou suc laiteux.

---

(1) La substance blanche, farineuse, brillante, excessivement douce au toucher, insipide ou presque insipide, obtenue par extraction et par lavage de quelques tissus blancs, privés de lumière, tels que ceux de la Pomme de terre, du Manioc, du Sagou, du Salep, de l'Arrow-root, etc., a reçu le nom de fécule. Cette substance, longtemps mal observée par les physiologistes, plus mal encore par les chimistes, fut considérée comme le produit d'une simple sécrétion, comme une concrétion de matière organique, une sorte de cristallisation.

L'observation microscopique a appris, depuis une trentaine d'années, que cette prétendue concrétion de matière est un immense agglomérat de petits individus organisés, généralement globuleux, qui naissent, par extension, des parois intérieures d'une vésicule mère, et que ces petites existences laissent voir quelquefois d'une manière distincte (comme la fécule ou globuline de la pomme de terre) leur ombilic ou point d'attache, et des zones concentriques d'accroissement, en sorte qu'elles peuvent assez justement être assimilées à des ovules, et la vésicule mère qui les abrite à une sorte d'ovaire.

Depuis longtemps de nombreuses observations microscopiques comparées m'ayant en outre démontré que le même corps existe dans les vésicules de tous les tissus cellulaires, où il est presque toujours, par sa couleur propre, la cause de toutes les nuances dont paraissent teintes les feuilles, les fleurs et les fruits, j'ai cru devoir substituer la dénomination générale de *Globuline* à celle trop spéciale de fécule, qui rétrécit notre pensée en la reportant toujours vers la fécule du commerce.

(2) J'ai donné le nom de *Tigellule* à toutes ces végétations confervoïdes, filamenteuses, pleines ou tubuleuses, qui naissent, vivent et se développent entre les vésicules du tissu cellulaire, ou qui forment à elles *seules* toute la masse des champignons (prétendus cellulaires), et que l'on a consi-

Le tissu cellulaire, ici comme partout, est un amas, une agglomération de vésicules distinctes, simplement contiguës les unes aux autres, toujours incolores, d'une minceur et d'une transparence extrêmes, variables de formes et de volume, selon qu'elles se sont plus ou moins gênées dans leurs développements individuels.

Toutes ayant débuté par la forme sphérique, beaucoup d'entre elles conservent encore cette forme primitive de tous les êtres organisés qui commencent, tandis que d'autres se sont allongées, sont devenues subtriangulaires, en cornemuse, etc.

Toutes ces vésicules, ainsi agglomérées, forment la charpente incolore du tissu cellulaire; et comme elles ont joui (1),

---

dérées comme des vaisseaux ou conduits, destinés au transport de l'eau séveuse de l'un des points du tissu sur un autre, sans songer que ces prétendus vaisseaux sont loin de s'étendre dans toutes les parties du végétal, qu'ils sont toujours clos à leurs extrémités, et qu'enfin souvent ils offrent des cloisons ou diaphragmes assez rapprochés.

Quand on en sera venu enfin à reconnaître qu'un arbre, qu'une plante quelconque n'est point (quoique soumis à une vie d'ensemble, à une coordination générale) une individualité, une existence simple, mais bien une individualité composée, par association seulement contiguë, d'autant d'individualités ou existences *distinctes* qu'il se trouve dans la masse tissulaire de grains de globuline, de vésicules et de fibres pleines ou tubuleuses, alors on renoncera à cette idée de vaisseaux, comme chaque jour on renonce à beaucoup d'autres semblables empruntées, par l'ignorance, au règne animal.

(1) Je pense que la vésicule d'un tissu cellulaire *achevé* ne vit plus, et qu'elle ne sert plus, en cet état, que d'enveloppe protectrice à la globuline qu'elle a produite de ses flancs, comme, par exemple, un péricarpe sec abrite et protége les embryons des graines qu'il contient, ou bien encore,

chacune, d'un centre vital particulier d'organisation, d'absorption, d'assimilation, d'accroissement et de reproduction; comme elles peuvent être comparées à autant d'ovaires distincts, il en résulte que de leurs parois intérieures il naît, par extension, une génération nouvelle excessivement abondante, globuleuse dans son origine, à laquelle, dans certains tissus blancs et privés de lumière, on a donné le nom trop spécial de fécule; nom que j'ai cru devoir changer en celui de *Globuline,* qui s'applique généralement aux mêmes corps organisés partout où ils se rencontrent dans le règne végétal, sans distinction de formes, de dimensions, de couleurs, de qualités et de fonctions physiologiques (1).

---

par comparaison, la carapace *morte* et hémisphérique d'un *Coccus,* qui, comme on le sait, semble pour ainsi dire couver les œufs nombreux dans lesquels repose une génération nouvelle.

(1) La globuline, invariablement globuleuse dans son origine, perd quelquefois, dans certaines espèces végétales, cette forme primitive; elle devient, en se développant, ovoïde, triangulaire, comme dans la pomme de terre, où, d'ailleurs, elle se distingue particulièrement par son hile ou point d'attache bien apparent, et par ses zones concentriques d'accroissement qui partent et s'éloignent du point hilaire, comme les ondes circulaires s'étendent et se multiplient en s'éloignant de plus en plus du point central produit par le choc du corps lancé dans l'eau. Mais ce qui doit se remarquer, c'est que dans toutes les globulines, quelles que soient leurs formes, les plus petits grains, sans doute les plus jeunes, sont constamment sphériques.

La globuline se présente sous toutes sortes de couleurs, même la noire. C'est à sa présence et à sa couleur propre que, la plupart du temps, les végétaux empruntent les différentes teintes qu'ils nous offrent et qui embellissent toute la nature.

Les vésicules des tissus cellulaires, toujours par elles-mêmes transpa-

La globuline des vésicules du tissu cellulaire des tubercules du *Caladium esculentum* est une des plus abondantes que je connaisse. Ces vésicules, vues sous le microscope, en paraissent si pleines qu'elles en sont entièrement opaques; et quand elles se déchirent, elles répandent une quantité prodigieuse de grains assez généralement ronds, incolores et variables en grosseur depuis le point jusqu'à 1 centième de millimètre. Les plus gros globules montrent dans leur centre un espace plus lumineux et assez bien circonscrit, ce qui annonce qu'ils sont déjà vésiculaires et qu'ils contiennent une substance organique (1).

---

rentes et sans couleur, peuvent justement être comparées à un bocal de verre blanc coloré à volonté en jaune, en bleu, en rouge, si on le remplit de grains colorés de telle ou telle de ces couleurs.

Sous le rapport de la qualité, elle est toujours la partie la plus nutritive des diverses parties des végétaux, mais elle l'est plus ou moins selon les espèces; son odeur et sa saveur sont très-faibles.

Ses fonctions physiologiques sont de reproduire l'espèce qui lui a donné naissance : c'est ce que l'on voit dans beaucoup de végétaux inférieurs où on la distingue sous le nom de Sporule ou de Seminule. A mesure que les végétaux se compliquent et qu'ils s'élèvent dans l'échelle de l'organisation, d'autres moyens de reproduction, plus énergiques, plus concentrés, apparaissant, comme les embryons gemmaires et les embryons des graines, la fonction reproductrice de l'espèce s'affaiblit et s'éteint presque entièrement dans la globuline, à moins que des circonstances particulières ne viennent la stimuler et réveiller en elle ce principe de reproduction qui semble n'y être qu'engourdi.

(1) Un grain de globuline, à son début, est un point muqueux aussi ténu que l'imagination peut le réduire, mais, chose admirable, dans ce point muqueux se trouve en même temps un centre vital d'action qui lui donne la propriété d'absorber par tous les points de sa surface la matièreorga-

Les plus petits offrent un mouvement monadaire de grouillement que l'on ne peut attribuer qu'à leur grande affinité pour l'eau dans laquelle ils sont plongés, opération qui, nécessairement, leur imprime un mouvement, et non à cette propriété vitale intime qui fait mouvoir les corps organisés animaux.

Parmi les vésicules du tissu cellulaire naissent, vivent et se développent deux autres sortes d'individus à forme filamenteuse, confervoïde. Les uns sont des tubes ou vaisseaux simples ou quelquefois rameux, interrompus, finement rayés en travers ou comme annelés, clos et assez obtus à leurs extrémités, pouvant en partie se dérouler en filament spiral, contenant enfin un liquide âcre (1) (suc propre), dans lequel

---

nique, nutritive, ambiante, de se l'assimiler, et d'augmenter, par ces additions successives, en étendue et en poids.

A son état de fécule, le grain de globuline est plein; ce n'est que dans certaines circonstances de végétation extraordinaire qu'on le voit, encore contenu dans la vésicule mère du tissu cellulaire, se *vésiculiser*, prendre un développement anormal, et donner lieu dans son intérieur, ce qui est plus intéressant, à une ou à deux nouvelles générations incluses ou comme emboîtées l'une dans l'autre.

Un grain de globuline plein se compose de deux choses distinctes, mais dont les limites qui les séparent ne peuvent être précisées. La première est une sorte de coque, résistante, organisée; la seconde, une substance liquide, organique, mais non organisée. Ces deux choses peuvent assez bien être comparées, par rapport à leur association, au périsperme organisé du Coco, et à la liqueur laiteuse qui remplit la cavité de ce périsperme.

(1) Le principe âcre et vénéneux du suc propre des végétaux laiteux se trouve-t-il dans l'eau ou dans les globules suspendus dans cette eau? Comme c'est toujours dans l'eau séveuse que sont contenus les poisons

nagent suspendus un grand nombre de globules incolores, transparents et de grosseur variable. Les autres sont des fibres très-ténues et très-nombreuses qui accompagnent, dans leur trajet, les vaisseaux dont je viens de parler. Du reste, on ne découvre aucune trace de raphides cristallines; fait très-remarquable par rapport au tissu cellulaire des feuilles de la même plante, qui en est abondamment pourvu, comme on le verra plus loin.

L'épiderme, comme dans toutes les vieilles écorces des tiges, n'existe plus.

Caractères de la feuille du Caladium esculentum, *vus à l'œil nu.*

La feuille de cette espèce est tendre et contient une séve mucilagineuse. Sa forme est ovale, pointue au sommet, un peu échancrée à la base, peltée ou ombiliquée comme celle du Nénuphar (1), de la Capucine, etc. (2); elle est munie en dessous d'une nervure médiane qui, partant de l'insertion du pétiole, donne naissance à cinq ou six nervures latérales dirigées de bas en haut, et dont les plus rapprochées du point

---

végétaux, et non dans la matière organisée et féculente, ainsi que cela est prouvé par les lavages que l'on fait subir aux racines de manioc particulièrement, il est très-probable qu'ici c'est seulement dans l'eau des sucs propres que se trouve le principe vénéneux. Du reste, l'expérience est facile à faire.

(1) *Nymphæa alba*, Linn.

(2) *Tropæolum majus*, Linn.

ombilical descendent en se dédoublant dans les deux lobes inférieurs de la feuille; lobes qui, s'ils n'étaient pas soudés dans la moitié de leur longueur, feraient de cette feuille peltée ou ombiliquée une feuille sagittée comme celle du *Caladium sagittæfolium* ou de l'*Arum vulgare* (1). Sa grandeur est d'environ 7 à 8 pouces de long sur 3 à 4 pouces de large, et sa couleur d'un vert gai en dessus et d'un glauque remarquable en dessous. Le pétiole qui la porte, et dont elle n'est qu'une expansion, est cylindrique, engaînant à la base, et à peu près de la longueur de la lame de cette feuille.

Caractères microscopiques des composants organisés formant toute la masse de la feuille du CALADIUM ESCULENTUM.

Ici les composants organisés, plus nombreux que dans la tige, sont : 1° l'épiderme; 2° les vésicules du tissu cellulaire; 3° la globuline; 4° les vaisseaux rayés ou fausses trachées; 5° les fibres qui avoisinent ces vaisseaux rayés; 6° la globuline éparse et suspendue dans le liquide du suc propre; 7° les Biforines.

De l'épiderme et de la cuticule.

Une seule couche de vésicules, très-adhérentes les unes aux autres, incolores, transparentes, stériles, c'est-à-dire, vides

(1) *Arum maculatum*, Linn.

de globuline verte et ne contenant probablement que peu d'eau et beaucoup d'air (quoique nous ne les regardions pas comme les organes respiratoires des végétaux), constitue la partie la plus apparente de l'épiderme ; nous disons la plus apparente, car, quoique n'ayant pu parvenir à l'isoler, nous ne doutons pas que cette couche de vésicules ne soit recouverte et protégée par cette pellicule ou enveloppe générale translucide et très-mince que notre confrère M. Adolphe Brongniart a si heureusement et si complétement démontrée dans les feuilles d'un grand nombre de végétaux monocotylédones et dicotylédones (1).

Lorsque, sans avoir recours à la macération, on se contente d'enlever, par déchirement, des lambeaux d'épiderme de la page inférieure de la feuille, ces lambeaux offrent, sous le microscope, une membrane ou pellicule incolore, transparente, ponctuée ou granuleuse. Sur cette membrane paraît, comme appliqué, une sorte de réseau dont les mailles formées d'un double trait sont d'inégales grandeurs et généralement hexagones. Dans le centre de ces mailles, qui sont autant de vésicules, on voit une petite sphérule ou *nucleus* dont le

---

(1) Nouvelles Recherches sur la structure de l'épiderme des végétaux. Ann. des Scienc. nat., 2e série, tom. Ier, pag. 65, pl. 2 et 3.

L'épiderme des végétaux appendiculés étant composé d'une ou de plusieurs couches de vésicules stériles, dépourvues de globuline, simplement aérifères, non respiratoires, et d'une pellicule générale et protectrice, il serait bon, je crois, de laisser le nom distinctif de cuticule à cette enveloppe extérieure.

double trait du contour indique l'épaisseur d'une vésicule qui est remplie de granules verdâtres.

Entre quelques-unes des mailles du réseau, ou plutôt entre quelques-unes des vésicules de l'épiderme, il existe, à des distances inégales et dirigées dans tous les sens, des stomates formés de deux vésicules oblongues, lunulées et pleines de globuline verte.

Du tissu cellulaire.

Entre les deux épidermes, ou entre les deux faces de la feuille, on trouve les vésicules fertiles, c'est-à-dire, celles qui sont remplies de globuline verte. Ces vésicules, aussi incolores et aussi transparentes que celles du tissu cellulaire de la tige souterraine, en diffèrent par leur forme plus allongée, plus triangulaire, et même quelquefois bizarre. La globuline ou fécule, moins abondante que dans le tubercule, ayant joui de l'influence de la lumière, est verte, au lieu d'être blanche comme celle de tous les tissus cellulaires privés de l'action bienfaisante de cet agent, qui, généralement, joue un si grand rôle sur les tissus organiques. Son diamètre est d'environ 1 cent. soixante-quinzième de millimètre.

Parmi les vésicules du tissu cellulaire, vésicules simplement contiguës et très-faciles à isoler les unes des autres, végètent des tigellules, ou vaisseaux, et des fibres semblables à celles qui se trouvent éparses dans le tissu cellulaire du tubercule. Ces tigellules constituent, jointes aux fibres qui les accompagnent, les nervules de la feuille, dont ils suivent par conséquent la direction.

Parmi ces mêmes vésicules on trouve une assez grande quantité de petites aiguilles ou raphides cristallines, courtes, pointues par un bout, taillées en biseau par l'autre, éparpillées sur le porte-objet du microscope, mais agglomérées parallèlement en botte d'asperges dans leur gisement naturel, qui est une vésicule particulière et stérile de globuline, et ayant à peu près 1 vingt-cinquième de mill. de longueur.

J'ai fait remarquer plus haut que le tissu cellulaire de la tige souterraine ne contenait pas une seule raphide. D'où vient cette différence? On ne saurait dire qu'elle est due aux milieux différents dans lesquels chaque partie végète, car les rhizomes ou tiges souterraines des Iris, les feuilles écailleuses des oignons des Jacinthes, etc., ainsi que leurs parties aériennes, en sont également pourvus.

Ce qu'il y a de certain, c'est que la cause qui détermine, dans les tissus végétaux et animaux, la formation des nombreux cristaux qu'on y rencontre, dépend entièrement d'un certain état intime de l'organisme de ces tissus. Ce n'est point un simple lieu, un creux, un abri pouvant servir à la formation cristalline, car, s'il en était ainsi, tous les tissus organiques pourraient, indifféremment et accidentellement, en contenir, ce qui n'est pas. L'observation démontre, au contraire, qu'on ne trouve des cristaux que chez certains végétaux, qu'en de certaines parties des mêmes individus; qu'ils existent quelquefois dans toutes les espèces d'une famille et non hors de là, de manière à offrir parfois des moyens de rapprochement que l'on n'aurait pas soupçonnés sans cela, et un caractère bien plus prononcé, bien plus tranché que ceux que donne l'ensemble des organes exté-

rieurs, qui presque toujours s'évanouissent sur les limites ou le point de contact des genres et des familles (1).

---

(1) Tout jusqu'à présent me porte à croire que la formation des innombrables et magnifiques cristaux rhomboèdres de carbonate de chaux qui enduisent et solidifient l'enveloppe extérieure, molle et translucide, des œufs des espèces de limaçons composant le genre *Helix*, est un phénomène aussi rare qu'il est curieux, et qui probablement ne se rencontre que dans les œufs des diverses espèces de ce genre; ce qui, si l'observation le confirme, comme je l'ai fait déjà sur sept espèces différentes, fournira un excellent et très-remarquable caractère pour ce groupe de Mollusques. Les voyageurs naturalistes MM. Webb et Berthelot possèdent dans leurs collections des œufs de cette singulière espèce de Mollusque des Canaries, qui offre de l'analogie avec les Parmacelles, qui, Hélice à sa naissance, devient ensuite, par arrêt de la coquille, et par développement de l'animal, presque l'équivalent d'une Limace, et dont ces auteurs ont fait leur nouveau genre *Cryptella Canariensis* (*a*); les œufs d'un tel Mollusque tenant le milieu entre les Hélices dont les œufs renferment de beaux cristaux rhomboèdres, et ceux des Limaces qui en sont absolument dépourvus, devaient offrir, necessairement, un passage entre deux choses aussi tranchées : c'est ce qu'en effet l'observation microscopique nous a démontré à M. Berthelot et à moi. Nous avons trouvé que l'enveloppe extérieure des œufs de la Cryptelle des Canaries est solidifiée intérieurement par une couche pariétale de nombreux cristaux très-analogues à ceux des Hélices, mais, comme on devait s'y attendre, de cristaux mal formés dans leurs angles et dans leurs facettes, quoique, au fond, on y reconnaisse encore assez facilement la forme rhomboédrique.

Il est vraiment curieux de voir la coïncidence qui existe entre les caractères extérieurs de l'animal, s'affaiblissant, passant par une sorte de métamorphose des Limaçons aux Limaces, et les œufs dans lesquels la puissance qui dispose les molécules de carbonate de chaux de manière à en former des cristaux rhomboèdres, est sur le point de s'évanouir.

(*a*) *Cryptella Canariensis*, Webb et Berthelot. Magas. de zoologie, première part., pl. 63, fig. 14, 15, 16 et 17.

Des Biforines.

Ces singuliers organes, jusqu'ici inaperçus, et qui forment l'objet principal de ce mémoire, sont situés entre les vésicules du tissu cellulaire des feuilles du *Caladium esculentum*, comme en un lieu propre à leur formation et à leur développement.

Pour les bien étudier, on prend une feuille de ce *Caladium*, on la tend sur l'index ou sur une table, de manière à pouvoir la racler doucement avec la lame mouillée d'un grattoir, et du côté de la surface inférieure, qui est la plus tendre. Par ce moyen on obtient, sous forme pulpeuse, de petites portions de tissu que l'on étend ensuite, dans une guttule d'eau, sur le porte-objet du microscope.

Alors, sous un grossissement d'environ 300 fois, on voit pêle-mêle avec les vésicules du tissu cellulaire un assez grand nombre de Biforines.

Chaque individu, parfaitement indépendant des vésicules fertiles, globulinées ou féculentes, parmi lesquelles il existe, se compose, tout à la fois, d'une partie organisée végétale, et d'une partie inorganisée cristalline. Presque double en grandeur d'une vésicule du tissu cellulaire, il offre la forme d'un hexagone très-allongé, quelquefois celle d'une navette de tisserand, ou encore d'un grain d'avoine d'après M. Biot, qui a vu ces corps sous son microscope.

La partie organisée consiste dans une vésicule extérieure, de la forme que je viens d'indiquer, assez résistante, assez épaisse, comme l'indique le double trait de ses deux tables ou surfaces, incolore, transparente comme du cristal, et, *ce*

qui est surtout très-remarquable, munie, à chaque extrémité, d'une bouche à bords un peu épaissis. Dans l'intérieur de cette vésicule il s'en trouve une autre, sorte de boyau intestinal, fusiforme, composé d'une membrane transparente, incolore, excessivement mince, dirigé parallèlement avec la vésicule extérieure, aboutissant à ses deux bouches, et n'occupant guère qu'un tiers de la capacité intérieure de celle-ci.

Ce boyau intestinal et longitudinal, qui se distingue dans l'intérieur de la vésicule extérieure par sa couleur jaunâtre, contient plusieurs centaines de longues aiguilles cristallines, analogues aux raphides ordinaires, mais beaucoup plus longues et plus ténues, remplissant le boyau dans toute sa longueur, incolores, transparentes comme des fils de verre blanc, quand elles sont isolées, mais produisant la couleur jaune d'ambre par leur rapprochement et leur disposition en faisceau serré.

Une Biforine est donc formée de l'assemblage de trois parties bien distinctes, dans lesquelles se trouvent représentés le règne organique et le règne inorganique : le premier par la vésicule biperforée extérieure, et le boyau intestinal ; le second par les nombreuses aiguilles cristallines que contient le boyau. Les deux enveloppes naissent et vivent sans doute par absorption et par assimilation, à la manière de tous les tissus organiques, tandis que les aiguilles cristallines, auxquelles les deux enveloppes organisées servent comme d'une sorte de géode, se forment en ce lieu d'abri en suivant les lois ordinaires de la cristallisation.

Tel est l'état dans lequel les Biforines se trouvent entre ou parmi les vésicules du tissu cellulaire des feuilles du *Caladium esculentum*, où elles m'ont paru être dirigées

dans tous les sens, comme si, dans leur développement, elles avaient profité de tous les espaces que leur abandonnaient les vésicules globulinifères du tissu cellulaire.

Leur longueur est d'environ 1 dixième de mill. ou à peu près double de celle d'une vésicule.

Des divers mouvements que subissent les Biforines.

Lorsque, sur le porte-objet du microscope, les Biforines, plongées dans la goutte d'eau, jouissent d'un certain espace, et que la température est élevée à 20 ou 25 degrés centigrades, elles ne tardent pas à lancer, tantôt par l'une de leurs bouches, tantôt par l'autre, et comme par des sortes de décharges intermittentes, les nombreuses aiguilles cristallines qu'elles contiennent. A chaque décharge, qui consiste dans le vomissement de une à cinq ou six des aiguilles, la Biforine, tout entière, fait un mouvement de recul, et ce mouvement est d'autant plus considérable qu'elle rencontre moins d'obstacle derrière elle, et qu'au contraire l'extrémité des aiguilles sortantes rencontre de l'opposition devant elle. Il est presque superflu de dire que lorsque le vomissement ou l'explosion des aiguilles se fait par l'autre bouche, le mouvement a lieu en sens opposé. Parfois on remarque chez certaines Biforines un léger mouvement de pirouette qui rappelle celui de l'aiguille aimantée.

Au bout de quelque temps on voit toutes les Biforines entièrement vides de leurs aiguilles cristallines, par conséquent décolorées, et dont le boyau intestinal s'est entièrement affaissé sur lui-même, de manière à ne plus paraître qu'une sorte de cordon tortillé.

Les vésicules extérieures, quoique plus robustes, plus épaisses, finissent aussi par se déformer après l'entière expulsion des aiguilles.

Alors on voit le porte-objet du microscope tout couvert des innombrables aiguilles cristallines expulsées, et dont souvent quelques-unes, restées engagées par l'une de leurs extrémités dans les bouches des Biforines, simulent parfaitement, en cet état, ces élégantes aigrettes que l'on compose avec des fils de verre blanc, droits et fins.

Pour que les Biforines fonctionnent le mieux possible, soit dans les décharges intermittentes de leurs aiguilles cristallines, soit dans leurs divers mouvements, toujours subordonnés à l'action des décharges, il faut opérer, comme je l'ai dit plus haut, à une température de 20 à 25 degrés centigrades : à un degré moindre, les Biforines restent inertes ou ne vomissent leurs aiguilles que très-lentement.

M. Dutrochet ayant désiré voir fonctionner les Biforines, dans la singulière structure desquelles il voyait un ingénieux appareil naturel propre à la démonstration de cette dynamique des liquides qu'il a nommée *endosmose,* vint chez moi l'hiver dernier. La température de l'intérieur de mon cabinet n'étant, ce jour-là, qu'à environ 12 degrés centigrades, les Biforines restèrent en général inertes ou au plus indolentes. Les explosions d'aiguilles se firent attendre, elles furent rares et ne consistèrent, chacune, que dans le jet très-lent d'un très-petit nombre d'aiguilles; lenteur comparable à celle du glissé des Navicules, ou encore à celle du mouvement grave et de reptation d'un filament d'Oscillaire. Je ne songeai point, ce jour-là, à me servir d'eau chaude, ce qui pouvait suppléer, jusqu'à un certain point, au défaut de la

température ambiante. Le lendemain, M. le docteur Suriray, du Havre, étant venu chez moi pour le même sujet, j'employai non-seulement l'eau chaude, mais j'eus encore soin de tenir mes lames de verre et même mon microscope sur le marbre chaud d'une cheminée; alors j'obtins des explosions plus nombreuses, plus souvent répétées et bien plus actives que la veille, quoique cependant beaucoup au-dessous encore de celles qui ont lieu par la température naturelle déjà indiquée.

De la cause qui produit la décharge intermittente des aiguilles cristallines et le mouvement des Biforines.

Au premier instant, on est surpris, étonné, de rencontrer du mouvement et des explosions d'aiguilles chez des corps placés au milieu d'organes tissulaires toujours immobiles; on ne peut tout d'abord se rendre compte d'un semblable phénomène, fort simple pourtant en lui-même (1). Pour

---

(1) Toutes les choses qui forment l'ensemble de l'univers sont, *en réalité*, d'une simplicité extrême, et cela à tel point, que notre malheureuse accoutumance à la *merveillosité*, qui nous émeut, fait que nous éprouvons un véritable sentiment de peine chaque fois qu'un phénomène plus ou moins mystérieux se trouve, par l'observation, réduit à sa plus juste valeur. Il semble qu'on nous dépouille ou qu'on nous ravisse quelques-uns des objets qui contribuent à notre bonheur. C'est à ce même sentiment qu'est due la durée plus ou moins grande des nombreux dogmes qui se sont succédé chez les hommes. En retournant sa pensée vers les temps passés, on est satisfait de voir combien de fables plus ou moins absurdes, combien d'explications bizarres, monstrueuses, mensongères, ou simple-

arriver à sa solution, il faut commencer par bien se rendre compte de la structure d'une Biforine, comme étant l'appareil du phénomène; bien voir, comme je l'ai déjà dit, qu'elle se compose d'une vésicule extérieure, allongée, assez résistante, percée d'une bouche à chacune de ses extrémités, et d'une autre vésicule intérieure, fusiforme, très-mince, n'occupant que le tiers en largeur de la capacité de la vésicule extérieure, laissant par conséquent un grand espace, et étant remplie d'un nombre considérable d'aiguilles cristallines; ne pas perdre de vue, surtout, que les Biforines se développent dans le tissu cellulaire de plantes dont la séve est très-mucilagineuse; que cette séve mucilagineuse, logée, comme de coutume, dans tous les vides ou creux des tissus, est un liquide d'une densité remarquable, et qu'enfin ce liquide doit occuper aussi ou remplir l'espace qui se trouve entre les deux vésicules des Biforines.

On sent déjà qu'une Biforine, telle qu'elle a été décrite, est un véritable appareil naturel propre à mettre en jeu, d'une manière aussi simple que naturelle, la cause et les effets de ce phénomène dont nous devons la connaissance à notre confrère M. Dutrochet; effets auxquels il a donné les noms d'*Endosmose* et d'*Exosmose*.

Les Biforines observées dans l'eau pure, et sous la tempé-

---

ment erronées, ont successivement disparu, sans retour, pour faire place à la vérité. Combien ne devons-nous pas espérer, sous ce rapport, de cet heureux progrès vers lequel, aujourd'hui, tendent tant d'hommes intelligents et de bonne foi, pour qui la vérité est le premier besoin, et qui, en toutes choses, se demandent le *A quoi bon?*

rature indiquée plus haut, offrent le rapprochement de deux liquides de densité très-différente, savoir, la séve mucilagineuse dont est rempli l'espace qui sépare les deux vésicules de la Biforine, et l'eau qui baigne extérieurement celle-ci. L'eau pure du dehors, appelée ou aspirée fortement à l'intérieur par l'eau mucilagineuse qui en est pour ainsi dire affamée, y pénètre par tous les pores de la vésicule extérieure, peut-être aussi par les bouches des extrémités, et, à mesure qu'elle y arrive, elle augmente nécessairement le volume ou la masse du liquide mucilagineux. Celui-ci, pressant sur tous les points du boyau intestinal, l'oblige à céder et à se décharger de quelques-unes des aiguilles cristallines qu'il renferme. C'est à cette décharge forcée que sont dus les mouvements de recul que subissent les Biforines.

Après s'être en quelque sorte soulagées par le dégorgement ou le vomissement de quelques aiguilles, les Biforines semblent se reposer; mais le même liquide mucilagineux, continuant toujours d'attirer à lui l'eau pure qui l'environne, et d'augmenter de volume, presse de nouveau le boyau jusqu'au moment où celui-ci, arrivé au dernier terme de sa résistance, cède et subit une autre décharge semblable à la première.

C'est ainsi que, par une suite de décharges intermittentes, les Biforines se vident entièrement des nombreuses aiguilles cristallines qu'elles contenaient, et qu'alors, comme je l'ai dit plus haut, le boyau intestinal s'affaisse sur lui-même, se chiffonne, et ne paraît plus qu'une sorte de cordon tortillé.

Pressé par d'autres travaux au moment où j'observais le singulier phénomène des Biforines, je ne pensai point à faire une expérience très-simple et que je ferai au mois de juin ou de juillet prochain; elle consiste à placer sous le microscope

les Biforines, non dans de l'eau pure comme je l'ai fait jusqu'à présent, mais bien dans une solution d'eau gommée ou sucrée, de manière à équilibrer, autant que possible, la densité des deux liquides mis au voisinage l'un de l'autre.

Il est plus qu'à présumer que, dans ce cas, les deux liquides n'ayant rien à s'offrir, rien à se demander, aucune transmission par endosmose n'aura lieu, que tout courant de liquide sera nul (1), qu'alors le boyau restant dans son état

(1) C'est par des causes analogues que l'eau séveuse qui séjourne, et baigne les tissus végétaux, stationne ou se déplace d'un lieu pour se porter dans un autre. La séve, chez les végétaux, n'a point de courant réglé, au moyen d'un mobile unique; il n'existe point de conduits particuliers destinés à diriger sa marche tout à la fois ascendante et descendante, comme on s'exprime, et bien entendu par des chemins différents. Toute cette belle théorie, toujours empruntée, comme bien d'autres aussi erronées, au règne animal, a été conçue *à priori,* dans un temps où l'appareil organique des végétaux n'était point encore suffisamment connu; dans un temps où l'on suppléait à l'ignorance des choses, par de prétendues valvules ou soupapes distribuées de distance en distance dans l'intérieur des prétendus vaisseaux, pour empêcher, disait-on, la séve montée de pouvoir redescendre; dans un temps, qui est encore tout près de nous et dont nous sommes à peine sortis, où l'on supposait, gratuitement, des pores visibles, ornés et rangés symétriquement sur la membrane qui forme la vésicule *distincte* d'une masse de tissu cellulaire, afin d'expliquer le transfert de l'eau séveuse d'une cellule dans une autre cellule, car on ajoutait encore que deux cellules n'étaient séparées que par une cloison unique et médiane.

Rien de tout cela n'existant, rien de tout cela ne s'est vérifié. C'est ainsi que bien d'autres choses encore, qui enchantent, dit-on, l'aimable science des végétaux, disparaîtront pour faire place à la simple vérité. Pour cela, l'éducation scientifique avance, mais elle n'est point encore faite. En atten-

normal, conservera toutes ses aiguilles cristallines, et qu'enfin la Biforine tout entière n'offrira aucune explosion, et, par conséquent, aucun mouvement.

---

dant, bon nombre de savants pâtureront dans le champ de l'erreur, et enseigneront à autrui ce que de bonne foi ils croiront être des vérités. La séve, dans l'epaisseur des tissus végétaux, *ne se porte que là où elle est appelée*, soit par les besoins qu'en éprouvent les *individualités* vivantes, vésiculaires ou tigellulaires, formant, par agglomération et par association, toute la masse de l'*individualité composée*, soit en raison de la sécheresse ambiante, terrestre ou aérienne, dans laquelle se trouvent plongés les deux systèmes des végétaux.

Si une sécheresse âpre et froide de l'atmosphère met le système aérien des végétaux dans le cas de subir de grandes pertes de séve par la transpiration et l'évaporation, ce système, pour réparer ses pertes, fait un emprunt au système terrestre, en supposant que celui-ci soit encore environné d'humidité. Alors la séve, appelée d'en bas, peut *monter;* mais encore observons que, pour se servir du mot *monter*, il faut supposer que le végétal en question offre une longue tige verticale et dénudée, car, si au contraire ce végétal, venu naturellement et dans un lieu isolé, présentait dans la disposition de ses nombreux rameaux une demi-sphère immédiatement posée sur le sol, l'expression *monter* ne vaudrait rien, il faudrait la remplacer par la seule vraiment bonne, de *séve rayonnante du centre à la circonférence.*

Si, après une longue sécheresse, il survient beaucoup d'humidité dans l'atmosphère, le système aérien s'en abreuve par tous les pores de sa surface, commence par s'en repaître, et abandonne ensuite son superflu au système terrestre, si toutefois celui-ci en éprouve le besoin; alors il y a *marche descendante* de la séve.

Si, pendant de longues pluies, l'atmosphère et la terre sont également pourvues d'humidité, les systèmes terrestre et aérien, pouvant puiser chacun dans leur milieu, ne se demandent rien, et de là *station* dans l'eau séveuse.

Pensant bien que la nature ne pouvait s'être mise en frais d'une structure aussi remarquable que celle des Biforines pour une seule espèce de végétal, et qu'elle devait, comme il arrive toujours, répéter ces corps chez un certain nombre de végétaux analogues, ou, ce qui revient à peu près au même, dans une contrée végétale plus ou moins étendue, je me procurai, dans les serres du jardin du Muséum d'histoire naturelle, toutes les espèces du genre *Caladium* qu'on y cultive. Chez toutes, en effet, moins une, dont il sera parlé tout à l'heure, je trouvai dans le tissu cellulaire des feuilles des Biforines, différant seulement de celles du *Caladium esculentum* par de très-légères modifications de forme et de grandeur, mais toutes se composant des mêmes trois parties indiquées plus haut, et toutes fonctionnant avec un peu plus ou un peu moins de sensibilité, de la même manière que je l'ai expliqué pour celles du *Caladium esculentum*.

Les espèces observées, dont je mets une partie des dessins sous les yeux de l'Académie, sont : les *Caladium esculentum, seguinum* (1), *colocasioides, bicolor, lacerum, pedatifolium, rugosum, tripartitum, pinnatifidum, auritum, crassipes, odoratum*. Les *Biforines* du *C. seguinum* sont les plus grandes de toutes, et se distinguent, en outre, par leurs extrémités ou bouches rétrécies en mamelon. Quelques-unes offrent leur vésicule extérieure plus dilatée que de coutume. Celles des *Caladium colocasioides, bicolor, lacerum, auritum, pinnatifidum, tripartitum, crassipes,* et *pedatifolium,* ne présentent d'autres différences avec celles du *Caladium*

(1) *Dieffenbachia*, Schott.

esculentum, que d'être un peu plus petites et un peu plus arrondies par leurs extrémités.

Tous ces tissus cellulaires, indépendamment des Biforines, sont encore munis de raphides cristallines, rassemblées ou réunies en botte d'asperges dans des vésicules particulières et stériles, c'est-à-dire, dépourvues de la globuline verte.

Dans le *Caladium pedatifolium* j'ai trouvé, outre les Biforines, qui y sont assez rares, des vésicules couvertes de granules, dont une, plus petite, placée à l'intérieur et à distance de l'extérieure, contient une botte de petites raphides, qui n'occupent, à leur tour, qu'une partie de la capacité de cette vésicule.

Chez le *Caladium rugosum*, les Biforines sont très-modifiées et se rapprochent beaucoup des vésicules stériles dans lesquelles se forment les raphides cristallines ordinaires. Une seule vésicule ovoïde, assez épaisse, comme les deux traits noirs l'indiquent, ou peut-être deux vésicules se touchant immédiatement et renfermant un faisceau d'aiguilles qui n'occupe qu'une partie de la capacité intérieure, constituent ces Biforines qui, jusqu'à présent, m'ont paru ne faire explosion que par une seule de leurs extrémités. En même temps que ces Biforines, on trouve de plus petites vésicules, closes de toutes parts, et dans lesquelles sont renfermées des bottes de très-courtes raphides, plus des cristaux blancs, transparents, prismatiques, rectangulaires, à sommets tétraèdres, groupés en agglomérats rayonnants, sphéroidaux et parfaitement semblables à ceux que j'ai déjà fait connaître, et que l'on rencontre en si grand nombre dans les vésicules du tissu cellulaire de presque toutes les espèces de Cactées.

Enfin, dans le *Caladium odoratum,* on ne trouve plus, chose remarquable, que des raphides et des cristaux prismatiques, rectangulaires, à sommets tétraèdres et agglomérés en sphéroïdes, semblables à ceux du *Caladium rugosum,* mais aucune trace de Biforines. J'avais déjà remarqué que chez les végétaux dont le tissu cellulaire contient des cristaux agglomérés en sphéroïdes, comme dans les Cactées et les rhizomes ou tiges souterraines de la Rhubarbe, les raphides manquent toujours, comme si ces deux sortes de cristallisations s'excluaient l'une l'autre et ne pouvaient s'opérer dans les mêmes conditions. Mais, comme on vient de le voir, cette règle n'est pas sans exception, puisque le tissu cellulaire des feuilles du *Caladium odoratum* contient en même temps des raphides ordinaires et des agglomérats rayonnants de cristaux.

Maintenant, on peut se demander : Quel est le but final des Biforines, le rôle physiologique qu'elles ont à remplir dans l'organisation des tissus cellulaires des plantes où elles se trouvent?

Pourquoi des vésicules particulières plus grandes du double que les vésicules fertiles qui contiennent la globuline verte du tissu cellulaire? pourquoi des vésicules contenant dans leur intérieur une autre vésicule fusiforme, remplie d'aiguilles cristallines? mais surtout, pourquoi deux bouches, lorsque, dans la situation normale des Biforines, pressées de toutes parts par les vésicules du tissu cellulaire et baignées dans un liquide mucilagineux de même densité que celui qu'elles contiennent, ces deux bouches semblent ne pouvoir servir à l'explosion des aiguilles cristallines?

J'avoue n'en rien savoir; et je ne puis que signaler l'exis-

tence des Biforines dans le tissu cellulaire des feuilles des diverses espèces du genre *Caladium ;* leur structure très-remarquable; leur fonction, comme servant de lieu et d'abri à la formation de nombreux cristaux ; la très-curieuse manière dont elles expulsent ces mêmes cristaux, chaque fois qu'on les isole et qu'on les place dans de l'eau pure, c'est-à-dire, dans un liquide d'une densité moins grande que celui qui remplit l'intervalle des deux vésicules emboîtées des Biforines.

Après avoir analysé le tissu cellulaire des feuilles d'un très-grand nombre d'espèces du genre *Caladium*, et avoir trouvé dans toutes, une exceptée (1), des Biforines, il était intéressant de savoir si ces corps existaient ailleurs. Pour cela, j'ai fait l'analyse des mêmes tissus dans diverses espèces du genre *Arum*, savoir : *Arum vulgare*, *virginicum*, *italicum*, *pictum*, *triphyllum*, *tenuifolium ;* or, toutes sont pourvues de nombreuses raphides cristallines, de dimensions variables selon les espèces, mais aucune ne m'a offert une seule Biforine.

L'absence ou la présence de ces corps singuliers, et cela, à ce qu'il paraît, d'une manière fort tranchée, dans deux genres si voisins, qui autrefois n'en formaient qu'un, est une chose fort remarquable qui vient à l'appui de ce que j'ai déjà dit dans ce mémoire, que la présence des cristaux dans les tissus cellulaires végétaux dépend entièrement de l'organisme particulier de ces tissus, et que, par conséquent, ils peuvent offrir de très-bons caractères distinctifs, soit d'espèces, soit de genres, soit de familles, comme l'observation me l'avait déjà démontré.

---

(1) Le *Caladium odoratum.*

On ne peut s'empêcher de remarquer en passant le rapport qui existe entre le caractère extérieur du genre *Caladium*, établi il y a plus de trente ans par Ventenat (1) aux dépens du genre *Arum*, et la présence des Biforines dans le tissu cellulaire des feuilles des espèces de ce nouveau genre. A cette époque, l'auteur était loin de penser, sans doute, que le caractère de son genre *Caladium*, fondé principalement sur le spadice entièrement recouvert d'anthères dans sa partie supérieure, au lieu d'être nu comme chez les vrais *Arum*, se trouverait un jour fortifié par un caractère intérieur et microscopique fourni par la présence des Biforines (2).

Enfin l'analyse du tissu cellulaire des feuilles du *Calla æthiopica* (3), des *Oruntium japonicum* et *aquaticum*, des *Pothos fœtida* et *violacea*, m'a démontré l'absence absolue des Biforines dans ces Aroïdes, et la présence d'un grand nombre de raphides.

Le tissu cellulaire des feuilles des *Acorus gramineus* et *Calamus* est non-seulement dépourvu de Biforines, mais il manque encore de raphides.

---

(1) Plantes du jardin de Cels, n° 30, sous le nom de *Caladium bicolor*, *Arum bicolor*, Linn.

(2) S'il pouvait encore exister des doutes sur la véritable place que doit occuper naturellement le genre *Leea* (*Aquilicia*), les nombreuses raphides cristallines dont le tissu cellulaire de toutes ses espèces est rempli, trancheraient toutes difficultés, et, dès ce moment, on ne balancerait pas à réunir définitivement ce genre à ceux dont se compose la famille des Ampélidées, dans lesquelles les raphides abondent, et on ne penserait plus à vouloir le rapprocher des Méliacées, dans lesquelles on n'en rencontre aucune trace.

(3) *Richardia africana*, Kunth, Mém. du Mus. d'hist. nat., 4, t. 20.

Des décharges et des mouvements analogues à ceux qu'offrent les Biforines étaient déjà connus dans la science. Les vésicules polliniques, formées également de deux enveloppes, mais de deux enveloppes immédiatement appliquées l'une contre l'autre, sont, en grande partie, susceptibles, *étant mouillées d'eau pure,* de faire explosion et de lancer au dehors les nombreux granules (1) qu'elles contiennent, soit que l'émission ait lieu à nu sous forme de fusée, en rompant (2)

---

(1) *Fovilla.* A la vue simple, on nommait poussière fécondante l'*ensemble* des vésicules polliniques. Aujourd'hui, que l'on a assez bien étudié ces vésicules, on sait qu'elles ne sont que des enveloppes protectrices destinées à renfermer un autre *ensemble*, composé d'un liquide mucilagineux, et quelquefois d'une certaine quantité d'huile, dans lequel nagent des granules globuleux ou ovoïdes, selon les diverses espèces de végétaux. Ce sont seulement ces granules (que l'on suppose pouvoir cheminer entre un grand nombre de vésicules très-contiguës, et arriver jusque dans l'intérieur des ovules) que l'on considère, soit comme corps producteurs mâles, c'est-à-dire apportant une moitié du futur embryon, soit seulement comme stimulants ou fécondateurs d'embryons préexistants. Pour être conséquent avec cette théorie ou cette hypothèse, on a comparé ces granules, qui grouillent quelquefois quand on les observe dans l'eau (remarquez bien, *dans l'eau;* n'oubliez pas qu'ils sont mucilagineux et perméables, et rappelez-vous les effets de l'endosmose); on a comparé, dis-je, ces granules, purement végétaux, aux animalcules du sperme des animaux, et on les a nommés granules spermatiques ou végétalcules de la liqueur séminale des végétaux.

(2) Il est probable que lorsque les granules s'échappent, par explosion, d'une vésicule pollinique, la membrane ne se déchire point, mais que seulement les molécules qui la composent par contiguïté, s'écartent momentanément, et se rapprochent ensuite après l'explosion, car on n'aperçoit jamais de déchirures sur les enveloppes.

tout à la fois les deux enveloppes, ou en sortant par des ouvertures particulières, quelquefois operculées, soit qu'elle se fasse en s'étendant dans l'intérieur d'un boyau formé par distension de la vésicule interne du grain de pollen, et dans lequel boyau les granules peuvent s'arrêter, ou enfin sortir par son extrémité, selon la plus ou moins grande densité du liquide mucilagineux, de sa plus ou moins grande dilatation, ainsi que de celle de la membrane du boyau.

En parlant de la structure des Biforines, on peut se rappeler que j'ai dit que les vésicules fusiformes internes étaient aussi, parfois, susceptibles de se dilater jusqu'à un certain degré, de sortir à l'extérieur en faisant hernie, et forcées enfin de se crever au sommet pour laisser passer les aiguilles fortement poussées par la pression qu'éprouve le boyau sur tous les points de sa surface. Cette sortie du boyau, qui est purement mécanique, comme on vient de le voir, dans laquelle la physiologie n'est pour rien, et qui est *absolument identique* avec celle du boyau du grain de pollen, dont on a fait dans ces derniers temps un *pénis végétal*, et auquel ensuite on a, par conséquent, accordé des fonctions aussi poétiques qu'ingénieuses, a été aperçue la première fois chez moi par mon ami M. le docteur de Lens, qui, tout d'abord, ne pouvait se rendre compte comment, assez souvent, les aiguilles restaient engagées par leurs portions inférieures dans une sorte de gaîne.

Les glandes vésiculaires et dorées dont est composée la Lupuline du commerce, qui se développent sur les feuilles florales et les ovaires des fleurs fertiles du Houblon (1), étant

(1) *Humulus Lupulus*, Linn.

isolées et mises dans de l'eau, font également explosion, et vomissent en tout ou en partie les innombrables globules qu'elles renferment, en même temps que le liquide mucilagineux dilaté et l'huile dans laquelle ces globules étaient en suspension (1).

Dans ces deux cas, l'eau pure dans laquelle est plongé l'objet qu'on observe, pénétrant dans l'intérieur de la vésicule où l'appelle un liquide mucilagineux plus dense, qui a besoin de s'en abreuver, et des globules ou granules susceptibles d'en être imprégnés et de se gonfler, la masse formée du liquide mucilagineux et des globules se trouvant ainsi considérablement augmentée, force les enveloppes à se rompre et à lui permettre de s'élancer au dehors.

Dans les Biforines, je me retiens, j'allais écrire le mot *phénomène* pour exprimer une chose si mécanique et si simple; dans les Biforines, dis-je, la cause est la même; mais agissant sur une structure, et surtout sur des corps différents dans leur nature, les choses se passent différemment.

---

(1) Lorsqu'on observe sous le microscope, entre deux lames de verre des globules de Lupuline mis dans de l'eau, et qu'il s'y rencontre des bulles d'air, on ne tarde pas à voir se former dans l'intérieur de ces bulles, qui deviennent autant de lieux d'abri, un nombre prodigieux de petits cristaux bacilliformes, dont quelques-uns sont plus ou moins courbés, tandis que d'autres, étant groupés plusieurs ensemble, paraissent comme rameux.

Il est remarquable que les éléments de ces cristaux, qui existaient dans la vésicule de la Lupuline, et qui doivent, après l'explosion, se trouver épars dans l'eau étendue également entre les deux lames de verre, ne s'agglomèrent et ne se cristallisent que dans l'intérieur des bulles d'air, et aucunement en dehors.

D'abord l'appareil n'est pas le même. Il y a bien, comme dans le pollen, deux vésicules emboîtées; mais ces deux vésicules, comme je l'ai déjà fait remarquer, sont à distance l'une de l'autre, et laissent entre elles un grand espace, occupé sans doute par un liquide mucilagineux. La vésicule intérieure, au lieu de renfermer des globules organisés et perméables à l'eau, comme ceux du pollen et de la Lupuline, est remplie par de longues aiguilles cristallines que l'eau ne peut pénétrer ni gonfler, et, par conséquent, augmenter de volume de manière à produire leur sortie par explosion. Il faut donc, pour que l'explosion de ces nombreuses aiguilles cristallines ait lieu par les bouches des Biforines, que le boyau intestinal soit soumis à une forte pression, comme nous l'avons déjà dit, par l'augmentation de volume du liquide mucilagineux contenu entre les deux enveloppes, à mesure qu'il appelle l'eau pure du dehors, s'en empare et se l'approprie en quelque sorte.

ADDITION AU MÉMOIRE QUI PRÉCÈDE.

Depuis la rédaction de ce mémoire j'ai cherché à connaître dans quel état se trouvaient les Biforines dans des feuilles séchées et conservées depuis un an dans mon herbier. Après avoir ramolli, avec de l'eau tiède, la feuille du *Caladium esculentum* et celle du *Caladium seguinum,* et les avoir ensuite raclées, comme je l'ai dit pour les feuilles fraîches, j'ai trouvé que les Biforines n'avaient rien perdu de leur forme,

de leur grandeur et de leur couleur, et qu'elles fonctionnaient parfaitement dans la décharge de leurs aiguilles et leurs mouvements avec la même énergie et la même sensibilité qu'à l'état vivant; chose qui prouve, jusqu'à la dernière évidence, que tout se passe comme dans les diverses explosions ou extensions du pollen, c'est-à-dire mécaniquement, sans qu'on puisse, malgré notre goût pour le merveilleux, en tirer la plus légère induction en faveur de la physiologie, comme on le fait pour la vésicule pollinique relativement au roman des *Amours des plantes.*

La température de mon cabinet était ce jour-là à 20 degrés centigrades. L'occasion étant favorable pour faire l'expérience dont j'ai parlé dans mon mémoire, j'en profitai et je soumis, à plusieurs reprises, des Biforines à l'action, soit de l'eau gommée, soit de l'eau sucrée; et constamment dans ces deux liquides, dont la densité approchait, autant que possible, de celle du liquide mucilagineux des Biforines, il ne se fit aucune décharge, les Biforines restèrent dans leur état naturel et ne vomirent aucune de leurs aiguilles cristallines.

Voulant ensuite voir si, en me servant d'eau chaude au lieu d'eau froide, j'accélérerais le vomissement ou la décharge des aiguilles, cela réussit comme on devait s'y attendre. Les expulsions se firent très-rapidement, les intermittences entre les décharges furent bien moins longues et les vomissements plus nombreux en aiguilles. Quelques Biforines vomirent tout le faisceau d'un seul jet.

EXPLICATION DES FIGURES

CONTENUES DANS LA PLANCHE QUI ACCOMPAGNE CE MÉMOIRE.

Fig. 1. Quelques vésicules fertiles de formes et de grandeurs différentes, contenant leur globuline verte, et isolées du tissu cellulaire d'une feuille du *Caladium esculentum*, Vent.

Ces vésicules, comme toutes celles des tissus cellulaires végétaux, sont simples, ce qui veut dire que dans leur intérieur il n'y a point une autre vésicule, comme cela se voit dans celles du pollen et dans les sporules vésiculifères des végétaux simples et confervoïdes. Elles sont toujours blanches, translucides, simplement contiguës les unes aux autres; appelées à vivre en communauté dans l'organisation générale de l'individualité composée du végétal, elles n'en sont pas moins pour cela dans un état d'indépendance absolue entre elles. Chacune, ayant son centre vital particulier, vit pour son propre compte, tout aussi absolument que dans un régiment chaque individu vit pour le sien.

Ces vésicules, qui, suivant moi, ont cessé de vivre, reçoivent leur couleur de celle qui est propre à la globuline contenue; c'est à cette cause que sont dues, presque toujours, toutes les sortes de couleurs que nous offre le règne végétal. Comme on l'a vu dans le courant du mémoire, les vésicules qui composent, par agglomération, les masses du tissu cellulaire, toujours transparentes et sans couleur, sont comparables à des vases de cristal blanc remplis de grains de telle ou telle couleur.

Il arrive parfois que des grains de globuline, encore contenus dans l'intérieur de la vésicule mère, se dilatent, perdent leur couleur et donnent naissance de leurs parois intérieures à une nouvelle génération de globuline. Je possède un de ces exemples de végétations incluses et anticipées, qui offre quatre générations successives et emboîtées les unes dans les autres.

Fig. 2. Une Biforine entière telle qu'on la trouve entre les vésicules du tissu cellulaire, c'est-à-dire, avant l'explosion des aiguilles cristallines, et telle qu'elle apparaît sous le microscope. *a.* Vésicule extérieure, allongée, hexagonale, assez épaisse, comme les deux traits noirs l'indiquent. *bb.* Bouches ou ouvertures comme bordées, destinées au passage des aiguilles cristallines au moment de leur expulsion de la vésicule intérieure. *c.* Vésicule intérieure, fusiforme, cylindrique, extrêmement mince, placée à distance dans l'intérieur de la vésicule extérieure, et se dessinant en jaune ambré par la présence et l'excessif rapprochement de plusieurs centaines d'aiguilles cristallines, sans couleur, qu'elle contient.

Obs. C'est toujours un fait curieux, quoique bien connu, que des corps sans couleur, *par eux-mêmes,* puissent en produire de très-intenses et de très-brillantes par le seul effet de leur rapprochement et de leur disposition.

Toutes les couleurs de la nature disparaîtraient sous l'action très-puissante de l'optique, si nos microscopes, qui les font déjà disparaître en grande partie en désagglomérant les corps, pouvaient un jour devenir beaucoup plus forts. Ils nous démontreraient que tous les corps de la nature ne sont que des agglomérats formés de molécules transparentes et absolument incolores.

Une Biforine, à peu près double en grandeur d'une vésicule de tissu cellulaire, a pour longueur 1 dixième de mill.

Fig. 3. Un autre individu de Biforine, observé dans l'eau et commençant à faire explosion. *a.* Vésicule extérieure. *b.* Vésicule ou boyau intérieur. *c.* Boyau intérieur s'allongeant, en se dilatant par les aiguilles cristallines qui le poussent; dilatation qui a beaucoup de rapport avec celle du boyau ou *pénis végétal* des vésicules polliniques. *d.* La même dilatation crevée au sommet, pour laisser sortir en *e* les aiguilles cristallines.

Fig. 4. Une Biforine en pleine explosion, mais sans prolongement à l'extérieur du boyau intestinal. *a a.* Aiguilles cristallines.

Fig. 5. Une Biforine dont le boyau intestinal a entièrement vomi les aiguilles cristallines, et qui ne paraît plus alors qu'un cordon tortillé. La vésicule extérieure s'est elle-même un peu déformée. *a.* Vésicule

extérieure. *b*. Vésicule intérieure ou boyau intestinal, affaissé et tortillé. *cc*. Aiguilles cristallines expulsées, sans prolongement du boyau.

Fig. 6. Une Biforine idéale, afin de bien faire connaître la vésicule ou le boyau intestinal et la place qu'il occupe (à peu près un tiers de la capacité intérieure de la vésicule extérieure et biperforée). *a*. Vésicule extérieure. *b*. Boyau intestinal représenté vide d'aiguilles cristallines. *c c*. Bouches.

Fig. 7. Cette figure, toujours idéale, représente une portion de Biforine, afin d'en mieux faire comprendre la structure et surtout l'ouverture de la bouche. *a*. Vésicule extérieure cylindrique. *b*. Bouche bordée. *c*. Boyau intestinal. *c'*. Id. débordant la vésicule extérieure. *d*. Boyau se prolongeant extérieurement et étant enfin déchiré au sommet pour laisser sortir en *e* les aigulles. *e'*. Le faisceau d'aiguilles à nu et débordant le boyau.

Fig. 8. Une vésicule pollinique de la Balsamine des jardins (*Impatiens Balsamina*, L.). Cette vésicule subparallélogrammique contient une autre vésicule, remplie d'une eau mucilagineuse et d'un grand nombre de granules ou de globules. Mais ces deux vésicules, au lieu d'être à distance comme dans les Biforines, sont appliquées l'une contre l'autre.

Fig. 9. Une vésicule dont les deux enveloppes se sont rompues pour laisser sortir à nu, sous forme de fusée, l'eau mucilagineuse et les granules. *a*. Granules empâtés dans l'eau mucilagineuse.

Fig. 10. Autre vésicule, dont l'intérieure se dilate et s'étend, en rompant l'extérieure en deux de ses angles, où elle sort sous la forme de deux boyaux d'inégale grandeur, et dans l'intérieur desquels les granules s'avancent. *a a*. Boyaux.

Fig. 11. Une autre dont la vésicule intérieure s'est fait jour et s'est allongée en un long boyau serpentant, et de l'extrémité duquel sortent un grand nombre de granules, toujours empâtés dans le liquide mucilagineux et s'élançant sous forme de fumée. *a*. Vésicule extérieure crevée. *b*. Vésicule intérieure étendue en un long boyau (*pénis végétal !!*). *c*. Granules grouillants, *dans l'eau*. (Liqueur spermatique composée de l'eau mucilagineuse et des végétalcules ou phytosperme des végétaux.)

Fig. 12. Extrémité d'un pénis végétal au premier instant de l'éjaculation. *a*. Liqueur spermatique.

Rapports et différences qui existent entre les Biforines et les vésicules polliniques.

Les Biforines sont plus grandes, elles ont 1 dixième de mill. de longueur. Les vésicules polliniques plus petites; celles de la Balsamine, par exemple, n'ont que 1 cinquantième de mill.

Les Biforines, comme le pollen, se composent de deux vésicules emboîtées; mais ces vésicules sont à grande distance l'une de l'autre, tandis que celles du pollen se touchent immédiatement. La vésicule intérieure, ou boyau intestinal des Biforines, est remplie d'aiguilles cristallines imperméables. La vésicule intérieure du pollen contient de l'eau mucilagineuse et des granules ou globules organisés, susceptibles de se gonfler par addition d'eau. Le boyau intestinal des Biforines est quelquefois dans le cas de s'allonger en dehors de la vésicule extérieure, de se crever ensuite pour donner issue aux aiguilles cristallines. La vésicule intérieure du pollen, en rompant la vésicule extérieure, peut aussi s'étendre en un boyau confervoïde, dont l'extrémité se rompt pour permettre aux granules de s'élancer extérieurement.

Dans les Biforines et dans les vésicules polliniques, les aiguilles cristallines dans les premières, et les globules organiques dans les secondes sortent à nu, ou sont précédées et dirigées, d'abord, par un boyau plus ou moins long.

L'explosion des aiguilles dans les Biforines est due à l'augmentation par endosmose de l'eau muqueuse contenue entre les deux vésicules qui, pesant fortement sur tous les points du boyau, le force à vomir les aiguilles qu'il renferme.

L'explosion des granules dans les vésicules polliniques se fait bien aussi par endosmose et par addition d'eau introduite du dehors dans l'eau muqueuse contenue dans l'intérieur de la vésicule interne, mais ici c'est le volume du liquide et des granules intérieurs qui, ne pouvant plus être contenu dans un aussi petit espace, force les deux vésicules à se rompre, ou seulement l'extérieure, lorsque l'interne est susceptible de s'allonger, dans de certaines limites, en un long boyau.

MÉMOIRE

SUR

LES ÉTHERS COMPOSÉS.

PAR MM. J. DUMAS ET P. BOULLAY FILS.

Lu à l'Académie des Sciences, le 24 décembre 1827.

LES éthers connus aujourd'hui sont partagés en trois genres distincts : le premier comprend les éthers sulfurique, phosphorique, arsénique, qui, ainsi que l'a démontré M. Boullay père, sont identiques entre eux ; le second renferme une classe de composés produits par la combinaison de l'hydrogène bi-carboné avec divers hydracides ; le troisième comprend divers éthers que les expériences fort remarquables de M. Thenard, ainsi que celles de M. Boullay père, ont fait regarder comme des composés d'alcool et d'un acide oxygéné. Dans un mémoire précédent, nous avons examiné l'éther sulfurique. Les éthers du second genre nous semblent bien connus. Il restait donc à étudier les autres sous le rapport de leur composition ; c'est cet examen et ses résultats que nous allons mettre sous les yeux de l'Académie.

Nous avons choisi les éthers nitrique, acétique, benzoïque et oxalique, comme étant les plus propres au genre de

recherche que nous avions en vue. Quelques-uns de ces corps ont été examinés par un grand nombre de chimistes; mais les recherches de M. Thenard sont de tous les travaux entrepris à cet égard ceux qui ont fourni le plus de données précises. Nous avons eu de si fréquentes occasions d'en reconnaître l'exactitude, que la différence des conclusions de ce célèbre chimiste et de celles que nous sommes forcés d'admettre d'après nos expériences, nous a engagés à retourner la question dans tous les sens avant d'adopter un résultat qui paraîtra bien singulier.

En effet, il est certain, d'après les expériences de M. Thenard, que les éthers nitrique, acétique, benzoïque et oxalique, traités par la potasse pure, se transforment plus ou moins vite en hypo-nitrite, acétate, benzoate ou oxalate de potasse, et en alcool. M. Thenard en a conclu, et cette conclusion a été nécessairement adoptée par tous les chimistes, que ces éthers étaient formés des acides qui se retrouvaient dans les sels de potasse obtenus et de l'alcool que l'expérience avait mis en liberté.

Ces éthers, ainsi considérés, étaient donc de véritables sels dans lesquels l'alcool faisait fonction de base. Les alcalis puissants déplaçaient l'alcool, et rien n'autorisait à élever le plus léger doute sur des conclusions aussi sévèrement déduites des faits.

Cependant l'analyse élémentaire des éthers déjà cités ne s'accorde point avec cette manière de les envisager. L'éther oxalique, par exemple, renferme presque autant de carbone que l'alcool, bien que l'acide oxalique en contienne beaucoup moins. L'éther acétique fournit plus de carbone que l'alcool, et cependant l'acide acétique est moins riche que l'alcool en

carbone. Étonnés de cette discordance, nous avons cherché à nous prémunir contre toutes les causes d'erreur qui auraient pu nous tromper.

Nous avons refait l'analyse de l'alcool, et nous sommes parvenus aux résultats mentionnés dans notre précédent mémoire, résultats semblables à ceux que les chimistes admettent aujourd'hui. Nous avons également refait l'analyse des acides organiques qui entrent dans la composition des éthers que nous avions choisis, et nous avons également obtenu des résultats identiques avec ceux que M. Berzelius a fait connaître. Nous aurions pu sans doute être induits en erreur par la difficulté de purifier nos éthers; mais tant de précautions avaient été prises pour leur préparation, que cette crainte ne nous a pas semblé fondée. Cette conviction, nous l'espérons, sera partagée par tous les chimistes qui voudront bien examiner notre travail avec attention.

Enfin, il ne restait d'autre moyen d'explication que dans la supposition bien peu vraisemblable d'une erreur constante et répétée dans tous les essais de M. Thenard. Ces essais, déjà revus par nous, l'ont été de nouveau, et, comme on devait s'y attendre, nous avons vu se reproduire les sels déjà cités, et l'alcool doué de tous ses caractères distinctifs.

Il a donc bien fallu se résoudre à adopter l'hypothèse qui pouvait seule concilier ces phénomènes contradictoires. Cette hypothèse s'était présentée à notre esprit dès l'origine de ces recherches, et nous avions été frappés de son accord avec nos résultats; mais nous n'avons osé nous y confier que lorsqu'elle s'est trouvée appuyée de tous les faits que nous avons pu acquérir. Elle consiste à supposer que les éthers composés que nous examinons, sont formés d'un acide oxygéné et

d'éther sulfurique. Si on retire de l'alcool au moyen de la potasse, c'est que l'éther sulfurique naissant s'empare de l'eau nécessaire pour repasser à l'état d'alcool.

L'alcool et l'éther sulfurique se présentent donc ici sous un point de vue nouveau et singulier, qui promet de jeter un grand jour sur divers phénomènes obscurs encore de la chimie organique.

Maintenant que nous avons montré le point de vue général qui résulte de nos recherches, nous allons en détailler les preuves; car nous sentons bien qu'une telle conséquence ne peut être admise qu'autant qu'elle est appuyée sur des bases incontestables.

Nous allons donc examiner les quatre éthers qui font l'objet de nos recherches, en mettant de côté tous les détails de préparation lorsque nous n'aurons rien à ajouter aux observations déjà faites par M. Thenard, observations qui nous ont toujours paru de la plus scrupuleuse exactitude et que nous supposons bien connues de tous les chimistes.

Nous avons toujours examiné ces quatre éthers sous trois rapports différents. Nous avons d'abord cherché à déterminer leur composition élémentaire; nous avons pris la densité de leur vapeur; enfin nous avons voulu, pour plus de certitude, en faire l'analyse en déterminant directement les quantités d'acide et d'alcool qu'on pouvait en retirer. C'est d'après l'ensemble de ces résultats que notre conviction s'est formée, et quelque singulière que notre hypothèse puisse paraître, nous aurions peine à concevoir qu'elle ne fût pas fondée, trois routes aussi diverses par la méthode et par le point de vue nous ayant conduits au même résultat.

Préparation et propriétés générales des éthers que nous avons examinés.

Éther nitrique. Nous n'avons rien à ajouter aux détails que donne M. Thenard sur la préparation de l'éther nitrique, si ce n'est que plus la quantité sur laquelle on opère est petite, plus l'opération est facile à conduire, et plus on obtient proportionnellement de produit; ce qui se conçoit aisément si l'on se rappelle avec quelle force cette réaction s'effectue. En opérant sur 200 gr. d'acide nitrique et 200 gr. d'alcool à 40°, par exemple, dans une cornue de trois pintes, il est inutile de refroidir la cornue, si l'on a soin de supprimer le feu aussitôt que la réaction commence. L'opération marche alors tranquillement, et l'éther se condense en entier dans le premier flacon refroidi qui contient l'eau salée. On peut donc supprimer les autres, ce qui rend l'opération plus commode, l'appareil étant moins compliqué et la pression beaucoup moindre.

De la quantité d'alcool et d'acide citée plus haut, nous avons retiré environ 45 à 50gr. d'éther purifié par les procédés connus. Dans cet état, il était d'un blanc jaunâtre, et ne rougissait pas le tournesol. Nous avons trouvé que sa densité était de 0,886 à + 4° c., et à 0m,760 de pression.

Éther acétique. Pour éviter toute incertitude sur la pureté de ce corps, nous avons préféré le préparer par l'ancienne méthode, qui consiste à distiller 12 ou 15 fois un mélange de parties égales d'acide acétique concentré et d'alcool pur.

On se procure ainsi facilement de l'éther acétique alcoolique, mais on ne peut se représenter les difficultés qu'on éprouve pour en séparer tout l'alcool. Si l'on se borne à laver deux ou trois fois le produit, et qu'on le dessèche ensuite au moyen d'une distillation sur le chlorure de calcium, on obtient un éther dont la densité, à l'état de vapeur, est de 2,5 ou à peu près. Si on le lave alors de nouveau et qu'on le dessèche ensuite, sa densité augmente et parvient à 2,6 ou 2,7. De nouveaux lavages l'amènent à 2,8, à 2,9, enfin à 3,0..... 3,03..... 3,06, époque à laquelle elle cesse de croître. Il ne faut pas moins de 12 ou 15 lavages pour produire cet effet, et comme l'eau dissout une grande quantité d'éther acétique, le produit assez abondant qu'on a obtenu d'abord finit par être réduit à quelques grammes. Aussi faut-il, pour en obtenir une quantité notable, opérer au moins sur un kilogramme de mélange.

Ainsi préparé et purifié, l'éther acétique bout à 74° c. sous la pression de 0,76; sa densité et sa tension n'ont pu être prises, faute de matière.

Éther benzoïque. L'éther benzoïque se prépare aisément par le procédé indiqué par M. Thenard. Il consiste, comme on sait, à faire bouillir pendant quelque temps un mélange d'alcool, d'acide hydrochlorique et d'acide benzoïque. Lorsque la moitié du liquide est passée à la distillation, nous recohobons, et nous répétons même deux ou trois fois cette opération. La plus grande partie de l'éther se trouve dans le résidu : on le sépare au moyen de l'eau, et quelques lavages le dépouillent de la majeure partie de son excès d'acide. En le faisant bouillir sur du massicot jusqu'à ce que son point

d'ébullition soit devenu fixe, et que tout l'excès d'acide soit saturé, et le distillant ensuite avec précaution, on l'obtient parfaitement pur et tout à fait incolore.

Par le procédé que nous indiquons, on convertit la presque totalité de l'acide employé en éther. Il s'en trouve à peine dans le récipient, lorsque la dernière distillation a été bien conduite.

Ainsi préparé, l'éther benzoïque bout à 209° c.; sa densité est 1,0539 à la température de 10,5° c.; sa tension est très-faible.

Éther oxalique. Nous avons préparé ce corps par le procédé indiqué par M. Thenard; mais les quantités qu'on en obtient sont si peu considérables, qu'après les traitements nécessaires à la purification du produit, il en reste rarement assez pour qu'on puisse en étudier les propriétés. Après quelques tentatives, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant qui nous fournit ce corps en abondance. On distille 1 partie d'alcool, 1 partie de sel d'oseille et 2 parties d'acide sulfurique. Il passe d'abord de l'alcool, puis de l'éther sulfurique, et ensuite un liquide oléagineux qui se rassemble au fond du récipient. On peut pousser la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus de liquide alcoolique. Les derniers produits seront les plus riches en éther oxalique. C'est lui qui constitue le produit huileux dont nous avons parlé. Il faut le séparer de l'alcool surnageant, puis le verser dans un verre à pied contenant de l'eau. Il surnage souvent ce liquide; mais à mesure que l'éther sulfurique auquel il est mêlé s'évapore, il tombe en grosses gouttes au fond du vase. En rajoutant dans la cornue soit l'alcool que contenait le récipient, soit une nouvelle dose d'alcool, on peut encore

obtenir autant d'éther oxalique que la première fois. Une troisième distillation en donnerait encore, mais moins. Toutes ces opérations achevées, il faut traiter les produits alcooliques par l'eau, il s'en sépare de l'éther oxalique qu'on réunit au précédent.

L'éther ainsi préparé est très-acide; il retient en outre de l'eau, de l'alcool et de l'éther sulfurique. Pour le purifier, nous le traitons par de la litharge en poudre, et nous le faisons bouillir sur cette matière jusqu'à ce que son point d'ébullition, qui était d'abord vers 90 ou 100°, soit parvenu à 183° ou 184°, terme auquel il reste stationnaire. En faisant cette opération dans un ballon à col court, l'eau, l'éther sulfurique et l'alcool sont vaporisés, et l'acide libre forme de l'oxalate de plomb qui peut aisément se séparer par décantation, ainsi que l'excès de litharge. On transvase l'éther qui doit être sans action sur le papier de tournesol, dans une cornue bien sèche, et on le distille.

Ainsi préparé, c'est un liquide oléagineux, d'une densité de 1,0929 à 7°,5, bouillant entre 183 et 184° c. sous la pression de 0,76, et dont la tension est très-faible. Son odeur est aromatique, et présente pourtant quelquefois de l'analogie avec celle de l'ail ou du phosphore.

Nous avons supprimé l'emploi de la potasse dans sa purification, à cause de la facilité avec laquelle il est détruit par cette base. Nous avons également été forcés de renoncer à l'emploi du chlorure de calcium, ce corps étant décomposé lui-même, et donnant évidemment naissance à de l'oxalate de chaux, et en même temps sans doute à de l'éther hydrochlorique, si du moins on s'en rapporte à l'odeur.

Nous avons également supprimé les lavages à l'eau, car

l'eau seule décompose rapidement cet éther. Il nous est arrivé, par exemple, d'en laisser sous l'eau vingt-cinq ou trente grammes dans un verre à pied pendant huit jours : au bout de ce temps, tout l'éther avait disparu, l'eau n'était plus qu'une dissolution saturée d'acide oxalique, et les parois du verre étaient tapissées de cristaux d'acide oxalique très-remarquables par leur volume et la pureté de leurs formes.

On verra par la suite de ce mémoire quelle est la fonction des acides minéraux dans la préparation des éthers benzoïque et oxalique. Quelques chimistes ont cru que l'addition d'acide sulfurique, dans ce cas, avait pour objet de retarder le point d'ébullition du liquide, ce qui facilitait la combinaison entre l'autre acide et l'alcool, combinaison qui, dans cette hypothèse, aurait exigé une température un peu élevée pour s'effectuer. M. Thenard admettait que les acides minéraux concentraient l'alcool, et le rendaient ainsi plus apte à former la combinaison qu'on voulait produire. Cette opinion se rapproche beaucoup de la nôtre; car nous admettrons que cet acide transforme l'alcool en éther sulfurique, base réelle des éthers composés.

Analyse élémentaire des éthers que nous avons examinés.

Ces analyses ont été faites par le procédé bien connu de l'oxyde de cuivre. Nous avons employé généralement l'appareil de M. Gay-Lussac. Les éthers étaient placés dans de petites ampoules, et l'on forçait leur vapeur à passer lentement sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge naissant.

Éther hypo-nitreux. D'après les phénomènes qui se passent dans la formation de l'éther nitrique, il était bien probable que ce corps renfermait de l'acide nitrique désoxygéné. M. Thomson en a cependant calculé la composition en le supposant formé d'acide nitrique et d'hydrogène bicarboné. Cette hypothèse était détruite d'avance par les expériences très-précises de M. Thenard, qui, au moyen de la potasse, est parvenu à transformer l'éther nitrique en hypo-nitrite de potasse et en alcool. A la vérité, on pourrait dire que l'acide hypo-nitreux et l'alcool n'y existent pas tout formés et qu'ils se produisent sous l'influence des alcalis. Essayons d'éclaircir ces doutes par des expériences directes.

Nous avons fait passer de l'éther nitrique en vapeur sur de l'oxyde brun de cuivre chauffé au rouge naissant, en ayant soin de forcer le gaz à traverser ensuite une longue colonne de tournure de cuivre également rouge. Dans chaque expérience, on a mis de côté les premières éprouvettes de gaz, et on a porté dans l'examen des autres le soin nécessaire pour y découvrir le deutoxyde d'azote ou le gaz hydrogène carboné. Les résultats de quatre expériences établissent d'une manière évidente que cette combustion fournit 4 vol. d'acide carbonique pour 1 vol. d'azote. En effet, nous avons trouvé :

1°	80,4	acide carbonique.	19,6	azote.
2°	80,3	*idem.*	19,7	*id.*
3°	79,5	*idem.*	20,5	*id.*
4°	79,7	*idem.*	20,3	*id.*
Moyenne.	79,97	*idem.*	20,03	*id.*

Dans toutes ces expériences, le gaz azote a été mis en

contact avec du gaz oxygène qui ne l'a pas rendu rutilant. Le volume des deux gaz n'a pas été altéré par leur mélange. Ajoutant ensuite de l'hydrogène et faisant détoner, nous avons pu nous convaincre qu'il ne se produisait point d'acide carbonique, et que l'absorption était, dans tous les cas, aussi nette que si l'oxygène et l'hydrogène eussent été seuls.

Les résultats suivants complètent l'analyse de ce corps. Dans quatre expériences, faites à la manière ordinaire, nous avons obtenu :

Pour 0g,100	éther nitrique,	74,7	cm. cb. acide carbonique ou azote à 0° c. et 0,76.
0 ,100	*idem*,	75,5	
0 ,100	*idem*,	75,8	
0 ,100	*idem*,	75,2	

ce qui donne dans le rapport précédent 60 cm. cb. gaz carbonique, et 15 cm. cb. azote.

D'un autre côté, nous avons recueilli l'eau formée dans ces combustions. Cette eau, tantôt condensée dans du chlorure de calcium, tantôt recueillie dans des tubes refroidis à —12° c., ne s'est jamais trouvée ni acide, ni alcaline, dans les expériences bien conduites.

0g,100 éther nitrique ont fourni		0g,062 eau ;
0 ,100	*idem.*	0 ,063 *id.*
0 ,100	*idem.*	0 ,062 *id.*
0 ,100	*idem.*	0 ,061 *id.*

d'où il résulte que l'éther nitrique est formé de :

Carbone.	32,69;
Azote	19,00;
Hydrogène	6,85;
Oxygène.	41,46.
	100,00.

Transformés en volumes, ces résultats représentent :

4 volumes vapeur de carbone;
1 volume azote;
5 volumes hydrogène;
2 volumes oxygène.

On obtiendrait ainsi en effet :

Carbone.	32,02;
Azote	18,83;
Hydrogène	6,65;
Oxygène.	42,50.
	100,00 (1).

(1) Il est digne de remarque que l'analyse faite par M. Thenard au moyen de la décomposition dans un tube de porcelaine, se trouve presque entièrement d'accord avec ces résultats. Ce célèbre chimiste a trouvé (*Mém. d'Arcueil*, t. II, p. 367) :

Carbone	28,65;
Azote.	14,49;
Hydrogène.	8,54;
Oxygène.	48,52.
	100,00.

Cette analyse, recalculée avec les données admises aujourd'hui pour la

Considérée sous un autre point de vue, cette analyse donne évidemment pour la composition de l'éther nitrique :

4 vol. vapeur de carbone, 5 vol. gaz hydrogène, $\frac{1}{2}$ vol. gaz oxygène.	1 vol. vapeur d'éther.
1 vol. azote, 1,5 vol. oxygène,	1 vol. acide hypo-nitreux?

Ce résultat inattendu se trouve pleinement confirmé par ceux qui vont suivre.

Éther acétique. Nous avons trouvé pour sa composition, en opérant sur des éthers provenant de diverses opérations, et en nous bornant aux résultats les plus éloignés :

Carbone.	54,820	53,06	53,95;
Oxygène.	36,425	38,25	37,33;
Hydrogène	8,755	8,69	8,72;
	100,000	100,00	100,00;

résultats qui représentent évidemment :

16 vol. vapeur de carbone;
16 vol. hydrogène;
4 vol. oxygène;

composition de l'acide carbonique et de l'eau, donnerait plus de carbone et moins d'hydrogène. Ces corrections faites, elle s'éloignerait si peu du résultat calculé, que l'on ne saurait trop admirer l'habileté avec laquelle M. Thenard a su vaincre toutes les difficultés inhérentes au procédé compliqué dont il a fait usage.

car on aurait eu, partant de cette supposition :

Carbone	54,65.
Oxygène	36,28.
Hydrogène.	9,07.
	100,00.

L'éther acétique peut donc être représenté par un atome d'éther sulfurique $H^{10}\,C^{8}\,O$ et un atome d'acide acétique $H^{6}\,C^{8}\,O^{3}$.

On remarquera que l'éther acétique renferme 54 p. 100 de carbone, tandis que l'alcool n'en contient que 52, et l'acide acétique 49 au plus.

Éther benzoïque. L'analyse de cet éther présente quelque difficulté. La densité de sa vapeur étant très-grande, et la proportion de carbone et d'hydrogène qu'il renferme considérable, il arrive très-souvent qu'une portion échappe à la décomposition ; mais on le reconnaît assez facilement à l'odeur que conservent les gaz ou l'eau condensée, et souvent même à l'apparition de stries huileuses dans les portions froides du tube. Ces phénomènes coïncident toujours avec des rapports trop faibles pour le carbone. Quand ils ne se présentent pas, les quantités de carbone sont constantes et telles que l'indiquait la théorie déduite de la composition des éthers précédents.

Voici les résultats de son analyse :

Carbone.	73,32 ;
Oxygène.	19,10 ;
Hydrogène	7,87.
	100,29.

Comme dans les deux éthers précédents, cette composition est représentée par un atome d'acide benzoïque $H^{12} C^{30} O^{3}$, plus un atome d'éther sulfurique $H^{10} C^{8} O$. En effet, les données de l'analyse transformées en volumes, représentent :

38 vol. vapeur de carbone;
22 vol. hydrogène;
4 vol. oxygène;

car en ramenant ces volumes aux poids, on trouverait :

	Résultat calculé.	Résultat obtenu.
Carbone.	72,69,	73,32;
Oxygène	20,33,	19,10;
Hydrogène	6,98,	7,87.
	100,00	100,29.

Éther oxalique. L'analyse de cet éther a été faite et répétée à satiété. C'est en effet le plus propre à mettre en évidence le résultat général de ce travail, par la facilité avec laquelle on peut l'analyser au moyen de la potasse, comme nous le verrons plus tard. Nous y avons toujours trouvé presque autant de carbone que dans l'alcool absolu; ce qui serait absolument impossible s'il était formé d'acide et d'alcool, puisque l'acide contient 0,33 de carbone et l'alcool 0,52.

Voici nos résultats :

Carbone.	49,61	48,95;
Hydrogène	43,77	44,09;
Oxygène.	6,62	6,96.
	100,00	100,00.

En transformant ces nombres en volumes, on arrive évidemment à

12 vol. valeur de carbone;
10 vol. hydrogène;
4 vol. oxygène;

car ces derniers sont représentés par

Carbone.	49,42;
Oxygène.	43,75;
Hydrogène	6,83;
	100,00.

Ce qui établit nécessairement pour la composition de l'éther oxalique un atome éther sulfurique $H^{10}\ C^{8}\ O$ et un atome acide oxalique $C^{4}\ O^{3}$.

Le résultat général de ces analyses se trouve entièrement confirmé par la densité de la vapeur de ces éthers.

Densité de la vapeur des éthers que nous avons examinés.

Ces densités, excepté celle de l'éther nitrique, ont été prises par le procédé de M. Gay-Lussac. Nous avons mis beaucoup de soin à ces expériences, persuadés que leurs résultats mettraient mieux en évidence que toute autre méthode la véritable composition des corps qui nous occupent. Les erreurs sur la première décimale sont impossibles dans de telles expériences, et il est bien rare que deux hypothèses puissent fournir des résultats qui ne diffèrent que d'une décimale entre eux.

Voici nos résultats pour la densité de la vapeur de l'éther nitrique. Dans les trois expériences faites à la température ordinaire, sous une pression de 0^{m},62 à 0^{m},65, nous avons obtenu 2,654 (1), 2,626 et 2,628 pour cette densité ramenée à 0^{m},76, celle de l'air étant prise pour unité.

Si on suppose que l'éther nitrique est formé d'alcool et d'acide hypo-nitreux, aucune hypothèse ne peut satisfaire à la fois aux conditions qui résultent de l'analyse et de la densité de la vapeur.

Si l'on admet, au contraire, que l'éther nitrique est formé d'éther sulfurique et d'acide hypo-nitreux dans les proportions précédemment citées, on trouve :

2 vol. vapeur d'éther sulfurique. . . .	=	5,1664;
3 vol. oxygène	=	3,3078;
2 vol. azote	=	1,9514.
		10,4256.

$\frac{10,4256}{4} = 2,6064$, nous avons trouvé 2,627 en prenant la moyenne des deux expériences les mieux dirigées; ce qui nous conduit à cette conclusion, que l'éther nitrique est formé d'un volume d'éther sulfurique, et probablement d'un volume d'acide hypo-nitreux sans condensation.

Éther acétique. La densité de sa vapeur ramenée à 0° et 0,76 est égale à 3,067.

(1) Le premier de ces nombres est affecté d'une légère erreur due à l'action de l'éther nitrique sur le mastic du ballon. On a eu soin de s'en garantir dans les deux expériences suivantes.

Le calcul donnerait, d'après les bases précédentes :

16 vol. hydrogène. . . .	=	1,1008;
16 vol. carbone	=	6,7520;
4 vol. oxygène	=	4,4104.
		12,2632.

Or, $\frac{12,2632}{4} = 3,0658$, ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat obtenu.

Éther benzoïque. La densité de la vapeur confirme pleinement ces résultats. Nous avons trouvé, par expérience, 5,409 à 0° et 0,76.

En la calculant d'après les bases précédentes, on trouverait :

38 vol. vapeur de carbone . .	=	16,036 ;
22 vol. hydrogène	=	1,5136;
4 vol. oxygène	=	4,4104.
		21,9600.

Or, $\frac{21,9600}{4} = 5,49$, nombre peu éloigné de celui que nous avons trouvé.

Éther oxalique. Nous avons trouvé pour la densité de la vapeur d'éther oxalique ramenée à 0° et 0,76...5,042 dans une première expérience. Une seconde, faite sur de plus grandes quantités et avec un soin particulier, a donné 5,087; ce qui établit $6^{g},609$ pour le poids du litre de cette vapeur à 0° et $0^{m},76$.

Or, on a par le calcul :

10 vol. hydrogène	=	0,688 ;
12 vol. carbone.	=	4,410 ;
4 vol. oxygène.	=	5,064.
		10,162.

$\frac{10,162}{2} = 5,081$, nombre tellement près de celui qu'a fourni l'expérience, qu'on ne peut douter de l'exactitude du point de vue qui a dirigé le calcul.

Analyse par la potasse des Éthers que nous avons examinés.

Nous aurions pu nous contenter, sans doute, des résultats précédents pour établir l'objet principal de ce mémoire. Mais si le rapport entre l'acide et la base n'est pas équivoque pour l'éther hypo-nitreux, puisqu'il est donné directement par le rapport de l'azote au carbone, il faut avouer que, pour les trois autres, ce rapport n'est fondé que sur des expériences de précision peu susceptibles de vérification.

Nous avons donc cherché à mettre nos conclusions en évidence par des procédés simples et directs, tels que la décomposition au moyen des bases hydratées ou anhydres. Elles nous ont offert des phénomènes singuliers que nous allons exposer avec soin. Nous prendrons pour type l'éther oxalique. C'est celui dont l'étude nous a offert le moins de difficultés sous ce rapport. Nos expériences sur les autres, quoique incomplètes, sont assez avancées pour que nous soyons autorisés à généraliser les faits que nous citons ici.

On va voir qu'ils s'accordent aussi bien que possible avec les précédents.

$3^{gr},616$ éther oxalique, dissous dans l'alcool et traités par la potasse pure, se sont très-promptement décomposés. La liqueur, étendue d'eau, puis saturée d'acide nitrique pur, ne s'est point troublée. Elle a été mêlée de chlorure de calcium en léger excès. On a recueilli l'oxalate de chaux; on l'a bien lavé; enfin on l'a décomposé par le feu, et le résidu a été transformé en sulfate qu'on a eu soin de chauffer au rouge. Ce dernier sel pesait $3^{gr},365$.

100 parties d'éther oxalique contiennent donc 48,98 d'acide oxalique.

$7^{gr},348$ éther oxalique, mis en contact pendant vingt-quatre heures avec une forte dissolution de potasse caustique pure, ont été complétement décomposés. On a introduit le liquide dans une cornue contenant déjà du sous-carbonate de potasse sec, on y a rajouté les eaux de lavage du flacon qui renfermait ce mélange, et on a procédé à la distillation en prenant tous les soins nécessaires pour éviter les pertes.

On a recueilli de cette opération $18^{gr},277$ de liqueur alcoolique, d'une densité de 0,970 à 10° c.; ce qui en établit la richesse à 0,25 en alcool absolu.

100 parties d'éther oxalique produisent donc 62,18 d'alcool absolu.

On a donc ainsi. . . .	48,98	acide oxalique;
	62,18	alcool;
	111,16;	

c'est-à-dire, que l'analyse donne 11,16 en excès; ce qu'on ne peut attribuer qu'à de l'eau qui s'est combinée avec l'un des

corps au moment de la séparation ; mais comme l'acide oxalique ne peut point en contenir, il est évident que cette eau doit avoir été prise par l'alcool. Le calcul démontre qu'elle est en proportion telle que la soustraction ramène celui-ci à l'état d'éther sulfurique. En effet,

	Résultats trouvés.	Résultats calculés.
Acide oxalique	48,98	49,28 ;
Éther sulfurique. . . .	50,06	50,72 ;
Eau	12,12	12,24.
	111,16	112,24.

Nous retrouvons donc par l'analyse, à $\frac{1}{100}$ près, les résultats prévus par le calcul, et nous ne pouvons penser qu'il puisse rester aucune incertitude, d'après cela, sur nos déterminations.

Nous avons cherché, ainsi que nous l'avons dit, à analyser également l'éther benzoïque et les autres éthers composés par la potasse, afin d'ajouter cette preuve nouvelle à celle que nous pourrions alléguer en faveur de notre opinion; mais, outre la lenteur extrême avec laquelle la potasse agit sur eux, et l'excès qu'on est obligé d'en introduire pour favoriser la réaction, l'acide benzoïque et l'acide acétique ne formant pas de sels complétement insolubles, nous avons eu quelque peine à trouver un moyen précis pour doser ces acides. Les résultats auxquels nous arrivions n'étant jamais d'accord entre eux, nous avons été conduits à vérifier notre hypothèse, en traitant l'éther oxalique par des procédés tels qu'on pût espérer que l'éther sulfurique lui-même serait isolé. Le gaz ammoniac, qui décompose instantanément l'éther oxalique, nous a paru remplir ce but, et la question

de savoir si l'éther oxalique contenait de l'alcool ou de l'éther sulfurique, semblait ici devoir être aisément tranchée, puisqu'on n'introduisait pas d'eau dans l'expérience. Une quantité indéterminée d'éther oxalique, soumise à un courant de gaz ammoniac, fut bientôt convertie tout entière en un sel blanc que nous devions regarder comme de l'oxalate d'ammoniaque. Le produit liquide, fruit de la réaction, était resté mêlé au sel; une légère chaleur, jointe à l'effet du courant de gaz ammoniac, l'en a dégagé, et à notre grand étonnement, lorsque l'ammoniaque qu'il contenait en dissolution en a été séparée, nous avons reconnu qu'il s'était produit de l'alcool. Toutefois, dès ce moment même, il nous sembla que la quantité en était beaucoup moindre qu'elle ne devait l'être d'après la quantité d'éther oxalique employée. Nous avons été, comme on peut l'imaginer, fort surpris de ce résultat. Nous ne pouvions admettre que deux suppositions également improbables. La première, c'est que nos données analytiques, nos densités de vapeurs, se trouvaient toutes inexactes; la seconde, c'est que, dans l'expérience, il s'était formé l'eau nécessaire à la production de l'alcool. Dans ce dernier cas, il aurait dû se dégager de l'azote et de l'oxyde de carbone, et l'expérience, faite en vases clos, nous montrait que la réaction s'opérait sans dégagement de gaz.

En réfléchissant sur ces faits singuliers, convaincus comme nous l'étions de la précision de nos expériences précédentes, nous n'avons pas hésité à conclure que l'ammoniaque, en réagissant sur l'éther oxalique, formait un sel composé de tout l'acide oxalique, de la moitié de l'hydrogène bi-carboné et d'ammoniaque, tandis que l'autre moitié de l'hydrogène bi-carboné, réunie à l'eau, formait de l'alcool.

Cette supposition était facile à vérifier ; car, dans ce cas, on ne doit extraire d'une quantité donnée d'éther que la moitié de l'alcool obtenu en le traitant par la potasse, et en outre le sel restant devait offrir des propriétés et une composition bien différentes de celles de l'oxalate d'ammoniaque.

Cette conclusion a été pleinement confirmée par l'expérience.

25 grammes d'éther oxalique pur ont été placés dans une cornue tubulée. La tubulure recevait un petit tube qui conduisait du gaz ammoniac sec sur l'éther, et le col de la cornue effilé se rendait dans un tube refroidi où devait se condenser l'alcool dégagé. Après avoir soutenu le courant d'ammoniaque pendant quelques heures, on a chauffé la cornue au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle fût bien desséchée. Elle contenait $19^{gr.}$,668 de sel ; le liquide alcoolique était très-ammoniacal : on l'a saturé avec de l'acide sulfurique affaibli, puis on a distillé à siccité pour retirer l'alcool pur ; on en a obtenu ainsi $14^{gr.}$600 à 0,908 de densité à la température de 12° c. La richesse de cet alcool étant de 54 p. 100, on obtient ainsi 7,884 d'alcool pur.

Nous avons donc eu par l'ammoniaque 31,536 d'alcool pour 100 d'éther, tandis que par la potasse nous en avions retiré 62,18 de la même quantité, c'est-à-dire, le double, ainsi que nous l'avions prévu.

D'un autre côté, l'oxalate d'ammoniaque neutre doit contenir 1 atome d'acide oxalique et 4 volumes d'ammoniaque, c'est-à-dire,

4 vol. vapeur de carbone ;
3 vol. oxygène ;
6 vol. hydrogène ;
2 vol. azote.

En le brûlant, on doit obtenir par conséquent 2 volumes d'acide carbonique pour 1 d'azote, comme dans la combustion du cyanogène. M. Dœbereiner a fait voir en effet que l'oxalate d'ammoniaque est formé de telle manière qu'il se décompose, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en eau et en cyanogène.

Le sel que nous avions obtenu devait être formé bien différemment, car il était neutre aussi, et il devait contenir, outre tous les éléments du précédent, les 2 volumes d'hydrogène bi-carboné abandonnés par l'éther. En ce cas, le rapport de l'azote au carbone devait se trouver de 4 à 1 en volumes.

Nous avons déterminé ce rapport avec le plus grand soin au moyen de l'oxyde de cuivre, et nous avons toujours trouvé précisément 8 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'azote. La netteté des résultats était telle que ce rapport n'a pu nous paraître un seul instant douteux. Il ne peut s'expliquer qu'en admettant que ce sel, quoique neutre, ne contient pourtant que la moitié de l'ammoniaque nécessaire à la saturation de l'acide oxalique qu'il contient.

Voici les résultats définitifs de cette expérience remarquable, ramenés à 100 d'éther oxalique :

	Résultats calculés.		Résultats obtenus.
Alcool	31,48	alcool	31,536.
Acide oxalique	49,28	sel total	78,672.
Hydrogène bi-carboné	19,24		
Ammoniaque	11,75		
	111,75		110,208.

Les résultats obtenus sont aussi *près* que possible des résultats calculés, et d'ailleurs la composition du sel est

définie; car on sait qu'il contient tout l'acide oxalique de l'éther oxalique, autant d'hydrogène bi-carboné que l'alcool, et enfin que l'ammoniaque doit s'y trouver dans les proportions indiquées par le rapport de l'azote au carbone.

Ce sel, qui paraît si évidemment se rapprocher, par sa composition, des sulfo-vinates (1), dont il présente d'ailleurs l'aspect gras, en diffère toutefois par son peu de solubilité. En effet, l'eau en dissout très-peu à froid, un peu plus à chaud, mais beaucoup moins que d'oxalate d'ammoniaque; l'alcool, au contraire, le dissout mieux, et l'abandonne en assez jolis cristaux aiguillés. Dans tous les cas, sa dissolution chaude ou froide ne précipite *ni les sels de chaux, ni les sels de plomb.* Elle ne paraît pas agir non plus sur les autres dissolutions métalliques; mais le peu de solubilité du sel en est peut-être la cause. La baryte à chaud en dégage l'ammoniaque, et forme un sel peu soluble, mais toutefois susceptible de cristalliser par la concentration de la liqueur. Décomposé par le feu, il paraît se sublimer en partie sans fournir *de carbonate d'ammoniaque,* une petite partie se décompose, laisse un résidu de charbon, et donne des traces d'acide hydrocyanique.

Du reste, l'étude de ce sel, de l'acide qu'il contient, et des diverses espèces de ce nouveau genre, fera nécessairement

---

(1) Nous le considérons comme de l'oxalo-vinate d'ammoniaque, ou plutôt comme un oxalate double d'hydrogène bi-carboné et d'ammoniaque. L'acide oxalo-vinique serait un bin-oxalate d'hydrogène bi-carboné, de même que les sulfo-vinates seraient des sulfates doubles d'hydrogène bi-carboné et de diverses bases, et l'acide sulfo-vinique un bi-sulfate d'hydrogène bi-carboné.

l'objet d'un mémoire à part, dans lequel nous nous proposons de présenter d'une manière plus détaillée et sa composition et ses propriétés, ainsi que celles des corps analogues fournis par les autres éthers qui nous ont occupés, et dont l'existence ne nous paraît pas douteuse.

Nous demanderons, en terminant ce mémoire, la permission d'exposer à l'Académie quelques idées qui en découlent ou qui s'y rattachent.

Le résultat le plus immédiat de nos recherches consiste à regarder l'éther sulfurique comme une base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther. On obtient ainsi pour la composition de ces deux corps :

1 vol. vapeur d'éther,	2 vol. hydrogène bi-carboné. 1 vol. vapeur d'eau.
1 vol. vapeur d'alcool,	$\frac{1}{2}$ vol. vapeur d'éther. $\frac{1}{2}$ vol. vapeur d'eau.

Et pour les éthers hypo-nitreux, acétique et benzoïque, que nous venons d'analyser, il est très-probable qu'ils sont formés de :

$\frac{1}{2}$ vol. vapeur d'éther sulfurique.
$\frac{1}{2}$ vol. vapeur d'acide.

L'éther oxalique fait exception, et contient :

1 vol. vapeur d'éther sulfurique.
1 vol. vapeur acide.

Mais les uns et les autres, comparés à l'alcool, n'en diffèrent qu'en ce que le volume de vapeur acide remplace 1 volume pareil de vapeur aqueuse.

Mais il est une autre manière plus générale d'envisager la composition de ces corps. Elle consiste à reporter sur le gaz hydrogène bi-carboné lui-même le caractère alcalin, et l'on acquiert ainsi la faculté d'embrasser d'un seul coup d'œil les combinaisons les plus variées de cet ordre; nous attachons quelque importance à ce point de vue, et sa simplicité nous engage à lui donner la préférence sur celui que nous venons d'indiquer.

Il s'agit de savoir si le gaz hydrogène bi-carboné possède véritablement le caractère alcalin que nous lui assignons. Or, les preuves suivantes nous semblent ne laisser aucun doute sur ce point.

Le sel que nous avons obtenu en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque contient 2 volumes d'ammoniaque et 2 volumes de gaz hydrogène bi-carboné, qui remplacent les 2 volumes de gaz ammoniac qu'il faudrait pour compléter l'oxalate neutre d'ammoniaque. L'hydrogène bi-carboné a donc exactement la même capacité de saturation que l'ammoniaque.

Dans l'éther hydrochlorique et hydriotique, 1 volume de gaz acide est saturé par 1 volume de gaz hydrogène bicarboné, de même que dans les hydro-chlorates et hydriodates neutres d'ammoniaque, l'acide et la base se trouvent combinés volume à volume. La capacité de saturation est encore ici la même.

Un atome des acides hypo-nitreux, acétique, benzoïque, oxalique, sature 4 volumes d'ammoniaque : or, dans les éthers formés par ces acides, 1 atome de chacun d'eux sature aussi exactement 4 volumes d'hydrogène bi-carboné.

La capacité de saturation se retrouve encore dans cette circonstance.

Enfin, dans les sulfo-vinates, que l'on peut considérer à volonté comme formés d'acide hypo-sulfurique, d'huile douce du vin et d'une base, ou bien d'acide sulfurique, d'hydrogène bi-carboné et d'une base, on trouve dans cette dernière hypothèse qu'un atome d'acide sulfurique est exactement saturé par 4 volumes d'hydrogène bi-carboné, comme il le serait par 4 volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation se reproduit encore ici d'une manière également précise.

En continuant la comparaison du gaz hydrogène bi-carboné avec l'ammoniaque, nous voyons que cette dernière base, en se combinant avec les hydracides, donne toujours des sels anhydres, tandis qu'avec les oxacides elle fournit des sels toujours pourvus d'eau de cristallisation, dont il est très-difficile de les priver sans leur faire éprouver un commencement de décomposition.

Nous retrouverons les mêmes caractères aux combinaisons de l'hydrogène bi-carboné avec les acides. Les hydracides forment tous des éthers anhydres, c'est-à-dire, des composés d'acide pur et d'hydrogène bi-carboné. Tels sont jusqu'à présent les éthers hydrochlorique, hydriodique.

Les acides oxygénés forment, au contraire, des éthers hydratés, c'est-à-dire, des combinaisons d'hydrogène bi-carboné, d'acide et d'eau.

Ce dernier point de vue embrasse, comme on voit, des composés en apparence très-dissemblables. Malheureusement, on n'a guère de moyens aujourd'hui d'en déterminer directement la valeur. Le gaz hydrogène bi-carboné, n'étant pas

soluble dans l'eau, ne peut affecter les couleurs du tournesol et de la violette, qui servent habituellement de réactifs pour les alcalis. On peut objecter encore que les éthers, considérés comme des sels, devraient opérer avec les sels ordinaires des doubles décompositions qu'on n'observe pourtant pas; mais ces phénomènes sont trop peu connus dans leurs détails pour constituer une objection fondée, la nullité d'effet pouvant être due à la production de combinaisons solubles analogues aux sulfo-vinates.

Mais nous osons nous flatter néanmoins que l'opinion que nous discutons ici sera admise; car le meilleur de tous les caractères des bases n'est-il pas la propriété de détruire le caractère acide dans les corps qui en sont pourvus? et pourrait-on citer beaucoup de sels plus évidemment neutres que les éthers? D'ailleurs, leur état liquide ou gazeux ne fait rien à la question; car il existe des sels d'ammoniaque qui sont liquides, et l'hydrocyanate d'ammoniaque n'est pas éloigné de l'état gazeux.

Les transformations singulières d'éther en alcool, d'alcool en éther, que nous avons observées, ne seraient probablement pas admises sans objection, si nous ne pouvions les appuyer d'un exemple frappant et incontestable. Nous le trouvons dans les recherches si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras.

Ces corps nous semblent avoir les plus grands rapports avec les éthers composés que nous venons d'étudier; comme eux, ils sont formés d'une base organique et d'un acide; comme eux, ils se décomposent par l'influence des alcalis; comme eux enfin, ils ont pour base une matière qui, en se

séparant de l'acide, absorbe de l'eau qu'on ne peut plus lui enlever ensuite.

Ce rapprochement n'avait pas échappé à la sagacité de M. Chevreul, mais il acquiert par nos expériences un plus haut degré d'évidence et d'intérêt en ce que la fixation de l'eau qui s'effectuait déjà dans la saponification se retrouve ici dans les mêmes circonstances. S'il pouvait rester quelque doute sur la nature saline des huiles et des graisses, la comparaison que nous venons d'établir suffirait, ce nous semble, pour les détruire. A cela près que la synthèse ne peut, pour le moment, recomposer les huiles au moyen des acides et de la base qu'on en retire, tous leurs caractères chimiques correspondent avec ceux que nous avons reconnus à nos éthers. Il est curieux de comparer, sous ce rapport, la saponification de la cétine, par exemple, et le traitement de l'éther oxalique par la potasse. Les acides gras et l'acide oxalique absorbent, quand on les isole, de l'eau qu'on ne peut plus leur enlever qu'en les traitant par une base. La cétine contient de l'hydrogène bi-carboné qui, pendant la saponification, s'unit à de l'eau pour former l'éthal; l'éther oxalique renferme de l'éther sulfurique qui, pendant la réaction de la potasse, s'unit à de l'eau pour former de l'alcool. La ressemblance ne laisse rien à désirer.

Enfin, le point de vue qui découle de nos résultats semble jeter une vive lumière sur le phénomène de la fermentation alcoolique. Chacun sait combien cette singulière transformation de sucre a excité de recherches, et peu de personnes ignorent que M. Gay-Lussac est parvenu à représenter ses produits de la manière la plus simple et la plus élégante.

D'après ce célèbre chimiste, le sucre serait représenté dans sa composition par de l'alcool et de l'acide carbonique. La fermentation le ramènerait à cet état en déterminant la réunion de ses éléments sous cette nouvelle forme. Mais pour que cette hypothèse puisse être admise, il faut supposer que le sucre contient 4 ou 5 p. 100 de carbone qui n'agissent pas ou qui sont éliminés d'une manière inconnue; car on ne peut penser qu'il y ait erreur dans l'analyse du sucre. Les expériences faites par MM. Gay-Lussac et Thenard, Berzelius, Th. de Saussure et par l'un de nous, s'accordent toutes trop bien pour que cette erreur ait le moindre degré de probabilité.

La théorie de la fermentation établie par M. Gay-Lussac laisse donc quelque chose à souhaiter; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on substitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le plus parfait se rétablit alors entre la théorie et l'expérience, ainsi qu'on peut s'en convaincre. En effet, d'après l'analyse de M. Berzelius, le sucre anhydre est formé de :

6 volumes vapeur de carbone;
5 volumes hydrogène;
$2\frac{1}{2}$ volumes oxygène;

l'éther sulfurique contient :

4 volumes vapeur de carbone;
5 volumes hydrogène;
$\frac{1}{2}$ volume oxygène;

il reste donc :

2 vol. vapeur de carbone ;
2 vol. oxygène ;

c'est-à-dire, que le sucre peut être représenté par un volume de vapeur d'éther et deux volumes d'acide carbonique ; d'où il résulte que dans sa fermentation le volume de vapeur d'éther doit prendre un volume de vapeur d'eau pour passer à l'état d'alcool. Si cela se passe ainsi, l'augmentation de poids doit être sensible et déterminable ; aussi nous proposons-nous d'examiner ce phénomène de nouveau avec l'attention qu'il mérite et le secours des méthodes analytiques qui ont manqué à Lavoisier et à M. Thenard lorsqu'ils s'en sont occupés.

Qu'il nous soit permis, en attendant, de faire remarquer à quel point notre explication est fidèle aux données analytiques. La seule différence qui existe entre les nombres que nous admettons et ceux que M. Berzelius a trouvés porte sur l'hydrogène. Il y aurait dans le sucre, d'après lui, 24 volumes de vapeur de carbone, 10 volumes d'oxygène, et 21 volumes d'hydrogène. Nous n'en admettons que 20 de ce dernier corps, et en cela nous sommes appuyés par les recherches de MM. Gay-Lussac et Thenard, et par celles de beaucoup d'autres chimistes qui ont trouvé dans le sucre l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions pour faire de l'eau. Observons en outre que cette erreur d'un 21e sur l'hydrogène est sensiblement proportionnelle à celle que ce chimiste si exact avait faite dans son analyse de l'acide oxa-

lique. Ces considérations peuvent justifier la correction que nous nous sommes permise, et elles ne sont point de trop quand il s'agit des analyses de M. Berzelius, analyses dont chaque jour la précision singulière se vérifie, et qui forment une époque si importante dans l'histoire de la chimie.

Les sucres de raisin et d'amidon paraissent différer surtout du sucre de cannes, en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool.

En effet, d'après l'analyse de M. Th. de Saussure, ces sucres contiennent $C^6 H^7 O^3 \frac{1}{2}$, que nous représentons par $H^6 C^6 O^3 + H O \frac{1}{2}$, en regardant ce demi-atome d'eau comme de l'eau de cristallisation. Il reste alors :

$$H^6 C^6 O^3 = C^2 O^2 + (H^4 C^4 + H^2 O),$$

c'est-à-dire que le sucre d'amidon est bien représenté par des volumes égaux d'acide carbonique et d'alcool.

En admettant ce point de vue, le sucre de cannes et celui d'amidon peuvent être considérés comme des carbonates d'hydrogène bi-carboné, différents seulement en ce que le premier contient deux fois moins d'eau de cristallisation que le second.

Nous pensons et nous espérons démontrer bientôt que cette manière de voir est, plus qu'aucune autre, propre à expliquer les caractères distinctifs de ces deux espèces de sucre : elle nous semble en outre plus propre qu'aucune autre à diriger dans les expériences qui peuvent faire ressortir leurs propriétés chimiques, et dans l'explication des résultats qu'elles fournissent. C'est, du reste, ce qu'on pourra

mieux apprécier quand nous placerons sous les yeux de l'Académie le travail sur les sucres et la fermentation, dont nous nous occupons.

Nous avons récapitulé tous les faits que ce mémoire renferme dans le tableau suivant, où ils sont exprimés par des formules atomiques, afin d'en rendre l'exposition plus concise. On y remarquera une telle ressemblance entre l'ammoniaque et l'hydrogène bi-carboné, que nous avons lieu d'espérer qu'on regardera nos opinions comme étant dictées par les faits. Notre seul désir est de fournir un guide aux chimistes dans la discussion de ces faits et de leurs conséquences ; si nous nous sommes trompés, le temps et l'expérience feront justice de nos erreurs ; mais dans le point de vue actuel, nos conclusions nous paraissent presque forcées.

COMPARAISON

DES COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE CARBONÉ AVEC CELLES DE L'AMMONIAQUE.

NOM DU COMPOSÉ.	BASE.	ACIDE.	EAU.
Hydrochlorate d'ammoniaque	$A^2 H^6$	$H^2 Ch^2$	
Hydrochlorate d'hydrogène bi-carboné (*Éther hydrochlorique*).	$4 H^2 C^2$	$H^2 Ch^2$	
Hydriodate d'ammoniaque	$A^2 H^6$	$H^2 I^2$	
Hydriodate d'hydrogène bicarboné (*Ether hydriodique*).	$4 H^2 C^2$	$H^2 I^2$	
Hyponitrite d'ammoniaque hydraté	$A^2 H^6$	$A^2 O^3$	$H^2 O$
Hyponitrite d'hydrogène bicarboné hydraté (*Ether nitrique*).	$4 H^2 C^2$	$A^2 O^3$	$H^2 O$
Acétate d'ammoniaque hydraté.	$A^2 H^6$	$C^8 H^6 O^3$	$H^2 O$
Acétate d'hydrogène bicarboné hydraté (*Ether acétique*)	$4 H^2 C^2$	$C^8 H^6 O^3$	$H^2 O$
Benzoate d'ammoniaque hydraté.	$A^2 H^6$	$C^{28} H^{10} O^3$	$H^2 O$
Benzoate d'hydrogène bicarboné hydraté (*Ether benzoïque*).	$4 H^2 C^2$	$C^{28} H^{10} O^3$	$H^2 O$
Oxalate d'ammoniaque cristallisé et desséché.	$A^2 H^6$	$C^4 O^3$	$H^2 O$
Oxalate d'hydrogène bicarboné hydraté (*Ether oxalique*).	$4 H^2 C^2$	$C^4 O^3$	$H^2 O$
Bisulfate d'ammoniaque	$A^2 H^6$	$2 S O^3$	
Bisulfate d'hydrogène bicarboné (*Acide sulfovinique*).	$4 H^2 C^2$	$2 S O^3$	
Binoxalate d'ammoniaque.	$A^2 H^6$	$2 C^4 O^3$	
Binoxalate d'hydrogène bicarboné.	$4 H^2 C^2$	$2 C^4 O^3$	
Bicarbonate d'ammoniaque hydraté	$A^2 H^6$	$C^4 O^4$	$H^2 O$
Bicarbonate d'hydrogène bicarboné hydraté (*Sucre de cannes*).	$4 H^2 C^2$	$C^4 O^4$	$H^2 O$
Bicarbonate d'hydrogène bicarboné bihydraté (*Sucre de raisins*).	$4 H^2 C^2$	$C^4 O^4$	$H^4 O^2$
Hydrate d'hydrogène bicarboné (*Ether sulfurique*).	$4 H^2 C^2$		$H^2 O$
Bihydrate d'hydrogène bicarboné (*Alcool*) . .	$4 H^2 C^2$		$H^4 O^2$

On voit dans ce tableau que tous les composés qui s'y trouvent, sauf les hydrates, correspondent exactement entre eux. Partout les mêmes quantités d'acide, de base et d'eau.

L'ammoniaque liquide renferme, au contraire, deux fois plus d'eau que l'alcool; ce qui permet de penser qu'on pourrait découvrir quelque propriété dans l'alcool étendu d'eau, propre à fixer une limite correspondante à l'ammoniaque liquide.

Il serait bien à souhaiter, puisque l'occasion s'en présente, que les chimistes reconnussent les noms systématiques que nous avons hasardés pour les éthers. Ce serait un grand pas de fait pour l'avancement de la chimie organique. Ces noms ont, il est vrai, l'inconvénient d'être un peu plus longs que les anciens, mais ils le rachètent en ce qu'ils offrent une image fidèle et nette des combinaisons auxquelles ils s'appliquent. Toutes les personnes qui ont étudié la chimie organique ont dû s'apercevoir que ce qui rend cette étude embarrassée et pénible, c'est l'absence de connexion entre la composition et les noms, ce qui empêche toujours de suivre la filiation d'une série de phénomènes avec facilité.

Les chimistes se rappelleront que M. Faraday est parvenu à unir directement le gaz hydrogène bi-carboné et l'acide sulfurique concentré; ils se rappelleront aussi que le même chimiste a le premier émis l'opinion que ce gaz ou ses analogues saturaient l'acide sulfurique; mais il est juste d'ajouter que cette hypothèse rendait moins bien raison des faits observés et des analyses de M. Faraday lui-même, que celle de M. Gay-Lussac : tellement qu'aujourd'hui nous regardons encore les résultats de ces analyses comme la plus grave objection qu'on puisse élever contre nos idées; c'est-à-dire

que si ces dernières sont admises, nous nous croyons en droit de regarder leur démonstration comme nous appartenant véritablement.

CONCLUSIONS.

Il résulte, ce nous semble, des faits contenus dans ce mémoire :

1° Que l'hydrogène bi-carboné joue le rôle d'un alcali très-puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque, et qu'il en offrirait peut-être la plupart des réactions, s'il était comme lui soluble dans l'eau;

2 Que l'alcool et l'éther sulfurique sont des hydrates d'hydrogène bi-carboné;

3° Que les éthers composés sont des sels d'hydrogène bi-carboné; sels qui sont anhydres lorsqu'ils sont formés par les hydracides, et hydratés lorsqu'ils le sont par des oxacides;

4° Que plusieurs acides paraissent capables de former avec l'hydrogène bi-carboné des bi-sels correspondants à l'acide sulfo-vinique. Ces sels acides, unis aux bases, donnent des sels doubles, analogues aux sulfo-vinates;

5° Que l'éther naissant peut souvent se transformer en alcool sous diverses influences qui lui font absorber de l'eau ou bien perdre de l'hydrogène bi-carboné;

6° Qu'il existe un rapport évident, déjà signalé par M. Chevreul, entre la composition des corps gras et celle des éthers ;

7° Et enfin, que le sucre de cannes et celui de raisin étant considérés comme des composés d'acide carbonique, d'hydrogène bi-carboné et d'eau, tous les phénomènes de la fermentation se trouvent d'accord avec leurs analyses; le sucre de cannes pouvant être considéré comme du carbonate d'éther sulfurique, et celui de raisin comme du carbonate d'alcool.

RECHERCHES

DE

CHIMIE ORGANIQUE.

PAR M. J. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences, les 16 et 31 décembre 1833.

L'ACIDE chloroxycarbonique, qui peut tout aussi bien être considéré comme un chlorure d'oxyde de carbone, offre une composition si simple et si remarquable que, s'il réalisait toutes les réactions que l'on a droit d'en espérer, on parviendrait à reproduire, à son aide, les combinaisons les plus curieuses de la chimie organique. Il est inutile d'exposer ici des prévisions qui sont peut-être fort éloignées de la vérité, bien qu'elles offrent assez de vraisemblance pour m'engager à poursuivre les recherches dont je donne ici les premiers résultats.

Nous avons admis, dans le temps, M. P. Boullay et moi, que le sucre anhydre pouvait être regardé comme un véritable éther, l'éther carbonique. A cette époque, l'isomérie et les conséquences qui en sont résultées n'existaient pas encore dans la science. Depuis que cette belle découverte a été bien constatée, on a pu se demander si le sucre, au lieu d'être l'éther

carbonique lui-même, n'est pas plutôt un simple état isomérique de ce corps.

J'ai soumis le sucre à diverses épreuves, dans le but de résoudre cette question, et comme elles ont toutes donné des résultats négatifs ou incertains, ces essais m'ont laissé dans le doute à cet égard. J'ai cherché alors à mettre en usage des moyens qui fussent propres à produire l'éther carbonique lui-même. J'espérais ainsi parvenir à une solution positive quelconque, car l'éther formé devait avoir des caractères spéciaux, ou bien présenter ceux du sucre lui-même, et, dans les deux cas, la question se trouvait résolue.

Parmi divers moyens qui se présentaient à mon esprit, le plus direct et le plus sûr consistait à soumettre l'alcool à l'action du chlorure d'oxyde de carbone. En effet, si le chlorure, en décomposant la moitié de l'eau qu'on suppose dans l'alcool, se convertissait en acide hydrochlorique, les éléments restants se trouvaient en rapport exact pour constituer un éther carbonique contenant, à la vérité, moitié moins d'acide carbonique que n'en renfermerait le sucre, mais dont les caractères auraient donné lieu à de curieux rapprochements.

M. John Davy, à qui l'on doit la découverte du chlorure d'oxyde de carbone, dit que ce gaz se dissout dans l'alcool, sans mentionner aucune réaction de sa part. Sans me laisser préoccuper par ce résultat, j'ai voulu étudier par moi-même les rapports de ces deux corps.

Éther oxychlorocarbonique. J'ai préparé quinze litres de gaz chloroxycarbonique, et j'ai fait passer trente grammes d'alcool absolu dans le ballon qui le renfermait. Presque à l'instant, l'alcool s'est échauffé fortement, en prenant une

couleur ambrée. J'ai agité le ballon, et quand la réaction m'a paru terminée, j'ai laissé rentrer de l'air pour remplacer le gaz qui avait disparu. Au bout d'un quart d'heure, j'ai extrait la liqueur du ballon, et j'y ai ajouté à peu près son volume d'eau distillée. A l'instant, il s'est formé deux couches : l'une pesante, d'aspect huileux, offrant toute l'apparence de l'éther oxalique; l'autre, plus légère, aqueuse et fortement chargée d'acide hydrochlorique libre.

Le liquide huileux, soutiré avec une pipette, et rectifié sur du chlorure de calcium et de la litharge au bain-marie, m'a offert tous les caractères d'un véritable éther, en sorte que ma prévision semblait réalisée. Mais cet éther renfermait évidemment du chlore; il brûlait avec une flamme verte, et précipitait, après sa combustion, le nitrate d'argent avec une grande intensité. Ainsi le chlore, quoique converti en partie en acide hydrochlorique, avait passé en partie aussi dans le nouveau composé.

Une analyse exacte et complète de ce nouveau corps devenait nécessaire pour en fixer la nature, qui jusque-là se montrait tout à fait problématique. On l'a faite par les moyens ordinaires, en prenant soin d'opérer sur des produits préparés séparement.

Voici les résultats de ces diverses analyses, qui n'ont offert, du reste, aucune difficulté particulière :

I. 0,469 matière ont donné 0,584 acide carbonique et 0,216 eau.

II. 0,576 d'un autre éther ont donné 0,717 de chlorure d'argent fondu. L'éther avait été décomposé par la chaux incandescente. Dans cette expérience, la chaux reste presque blanche; le dépôt de charbon suffit à peine pour en teindre

quelques fragments en gris. D'ailleurs, il se dégage un gaz inflammable en abondance. On a dissous la chaux dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique, et précipité par le nitrate d'argent. 0,386 matière ont fourni 0,478 acide carbonique et 0,176 eau.

III. 0,533 d'un troisième éther préparé avec soin et purifié par la rectification sur la chaux vive, au bain-marie, ont donné 0,231 eau, et 0,667 acide carbonique.

Ramenées en centièmes, ces expériences donnent :

	I.	II.	III.
Carbone	34,4	34,2	34,2
Hydrogène . . .	5,1	5,0	4,8
Chlore	»	30,7	»
Oxygène	»	30,1	»

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

Ch^2	442,6	32,4
O^4	400,0	29,4
C^{12}	459,1	33,6
H^{10}	62,5	4,6
	1364,2	100,0

On ne saurait hésiter à traduire cette formule sous la forme suivante : $C^4\,O^3\,Ch^2 + C^8\,H^8 + H^2\,O$; ce qui en fait un véritable éther composé, d'un type nouveau et fort remarquable.

En effet, dans cet éther, l'acide n'est ni de l'acide carbonique, ni de l'acide chloroxycarbonique, mais un acide intermédiaire entre eux. Dans l'acide chloroxycarbonique, la

moitié de l'oxygène que renferme l'acide carbonique est remplacée par du chlore; dans celui-ci, c'est le quart de l'oxygène seulement qui est remplacé par du chlore.

Ainsi, la prévision qui m'a conduit à tenter cette expérience ne s'est réalisée qu'à moitié. De nouveaux moyens me permettront peut-être de rendre complète une réaction qui marche déjà si bien dans le sens indiqué par la théorie.

Quoi qu'il en soit, ce nouvel éther renferme un nouvel acide qui mérite aussi le nom de chloroxycarbonique; car il contient aussi le chlore, le carbone et l'oxygène, en de telles proportions que, si le chlore était remplacé par de l'oxygène, on produirait de l'acide carbonique. On ne sait trop comment désigner un corps de cette forme, en lui donnant un nom significatif. En s'arrêtant aux rapports de composition les plus immédiats, on pourrait dire chlorure d'oxyde de carbone pour le gaz de Davy, et chlorure d'acide oxalique pour ce nouveau corps; mais ces noms se prêtent mal à la formation de noms composés, et expriment une idée qui est probablement peu fondée. Je ne puis voir dans ces deux corps que de l'acide carbonique dans lequel l'oxygène se trouve remplacé tantôt à moitié, tantôt au quart seulement, par du chlore en quantité équivalente. Ainsi, les expressions acide chloroxycarbonique et acide oxychlorocarbonique peuvent donner une image fidèle de ces combinaisons, en exprimant la prédominance du chlore ou de l'oxygène, par l'ordre selon lequel on les nomme.

Quoi qu'il en soit, rien n'est plus simple que la réaction qui produit le nouvel éther. Quatre volumes d'acide chloroxycarbonique réagissent sur quatre volumes d'alcool, dé-

composent la moitié de l'eau qu'il renferme, produisent quatre volumes d'acide hydrochlorique, et en même temps le nouvel éther. On suit facilement cette réaction dans la formule suivante :

$$Ch^4\,C^4\,O^2 + H^{12}\,C^8\,O^2 =$$
$$Ch^2\,H^2 + Ch^2\,C^4\,O^3, H^8\,C^8, H^2\,O.$$

Cet éther est très-fluide, incolore, sans action sur le tournesol; il bout à 94° c. sous la pression de 0,773; sa densité est égale à 1,133 à la température de 15° c.; il brûle avec une flamme verte; son odeur est assez agréable, quand on respire de l'air qui en renferme peu; mais si la vapeur est pure, elle est suffocante et provoque le larmoiement au plus haut degré.

La densité de sa vapeur a été prise par le moyen que j'ai fait connaître, et s'est trouvée égale à 3,82. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air	$0^{gr.},267$
Température de l'air	14° c.
Baromètre	$0^{m},773$
Température de la vapeur	133° c.
Cap. du ballon	$160^{cm.c.}$
Air restant avec la vapeur	$21^{cm.c.}$
Température de cet air mesuré sur l'eau	$10^{cc.}$
Poids du litre de vapeur	$4^{gr.},967$
Densité de la vapeur	3,823

En partant de l'analyse précédente, on devrait avoir pour cette densité :

$$\begin{array}{ll} C^{12} & 5{,}059 \\ H^{10} & 0{,}688 \\ O^{4} & 4{,}410 \\ Ch^{2} & 4{,}880 \\ \hline & 15{,}037 \end{array}$$

$$\frac{15{,}037}{4} = 3{,}759.$$

Ce qui s'accorde à la fois avec l'expérience et avec le mode de division de la molécule des autres éthers, quand elle se convertit en vapeur.

Mis en contact avec de l'eau chaude, il la rend fortement acide, en produisant sans doute une réaction analogue à celle des autres éthers composés, mais que je me propose d'étudier à fond.

L'acide sulfurique concentré le dissout. La liqueur dégage bientôt d'abondantes vapeurs d'acide hydrochlorique, surtout à l'aide d'une légère chaleur. Quand on continue à chauffer, l'acide noircit et fournit un gaz inflammable.

Comme le gaz chloroxycarbonique et l'éther qu'il forme me paraissent dignes d'attention, je donnerai ici quelques renseignements qui rendront leur préparation plus facile.

J'ai constaté d'abord un point essentiel, c'est que la lumière solaire n'est point indispensable, et qu'en vingt-quatre heures les ballons remplis de mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone se décolorent parfaitement à la lumière diffuse, avec production d'acide chloroxycarbonique. On pouvait le présumer, en voyant que l'action

directe des rayons solaires est si rapide qu'en dix minutes la combinaison s'effectue dans les ballons les plus volumineux.

J'ai cherché ensuite à rendre les ballons plus faciles à dessécher, tout en évitant les mastics résineux, qui cèdent à l'alcool des matières dont on se débarrasse plus ou moins difficilement dans des recherches de cette nature. J'ai réussi au delà de mes désirs par l'emploi du caoutchouc. Je prends un ballon quelconque bien sec et un robinet auquel est lié fortement le col d'une bouteille de caoutchouc dont la panse est ouverte de manière à recevoir le col du ballon, sur lequel on la serre avec force. Au moyen d'une rondelle en plomb qui s'applique sur le goulot du ballon, et qui laisse passer le bout du robinet, on maintient le caoutchouc, et on l'empêche de se déformer sous la pression atmosphérique, quand on fait le vide dans le ballon.

Rien de plus facile alors que de monter et de démonter la garniture pour nettoyer et dessécher les vases. On est d'ailleurs à l'abri de l'influence du mastic, soit comme matière résineuse, soit comme réceptacle d'humidité. On sait en effet que le mastic, rendu poreux par les agents qui l'attaquent, conserve son humidité, de manière à rendre longue et pénible la dessiccation des ballons.

On peut donc se procurer sans difficulté, en vingt-quatre heures et par un temps quelconque, telle quantité qu'on voudra de gaz chloroxycarbonique; ce qui rend facile la préparation du nouvel éther, ainsi que celle de ses dérivés.

Uréthane. Le nouvel éther, mis en contact avec de l'ammoniaque liquide et concentrée, exerce sur cette substance

une réaction tellement forte, que le mélange entre en ébullition, et produit quelquefois même une sorte d'explosion. Si l'ammoniaque est en excès, tout l'éther disparaît. Il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque et une substance nouvelle, douée de propriétés intéressantes.

Pour l'obtenir, on fait évaporer dans le vide le produit de la réaction jusqu'à parfaite dessiccation. On le met dans une cornue bien sèche, et on distille dans un bain d'huile chauffée. La nouvelle matière passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore qui se fige en une masse feuilletée et nacrée, comme le blanc de baleine. Si la dissolution aqueuse de cette matière trouble les sels d'argent, on procède à une nouvelle distillation, en ménageant la température, et l'on obtient alors un produit pur.

Cette substance nouvelle est blanche, fusible au-dessous de 100°, volatile et capable de distiller sans altération vers 180°, quand elle est sèche; mais si elle est humide, la distillation en décompose une partie, en produisant des torrents de gaz ammoniac. Elle est très-soluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud; elle ne trouble nullement les sels d'argent; sa dissolution est neutre. Elle se dissout très-bien dans l'alcool, même anhydre.

La disposition à cristalliser de cette matière est si grande, que quelques gouttes de dissolution abandonnées à l'évaporation spontanée forment toujours de grands cristaux minces et parfaitement transparents. Leur volume et leur netteté sont tels, que je ne connais aucune substance qui offre une pareille disposition à cristalliser. Ces cristaux m'ont paru anhydres. Ils se reproduisent également bien dans les dissolutions aqueuses et dans les dissolutions alcooliques, ainsi

que dans la matière fondue et soumise à un refroidissement même assez prompt.

L'analyse de ce nouveau produit a fourni des résultats nets et curieux.

I. 0,491 matière purifiée par cristallisation ont donné 0,698 acide carbonique et 0,351 eau.

0,100 idem ont donné 13,5$^{cm.c.}$ de gaz azote humide à 12°, et 0,763.

II. 0,494 de la même matière ont donné 0,705 d'acide carbonique, et 0,352 d'eau.

0,200 idem ont donné 27$^{cm.c.}$ d'azote à 13°, et 0,754, le gaz étant humide.

Ces analyses donnaient :

	I.	II.
Carbone	39,3	39,5
Hydrogène	7,9	7,9
Azote	16,0	15,9

Quand on les fit, on pensait que la matière pouvait contenir du chlore, en sorte qu'on l'avait soumise à l'analyse, quoiqu'elle troublât les sels d'argent. Mais cherchant à déterminer le chlore qu'elle était supposée contenir, on n'en trouva que des traces, indiquant seulement la présence de quelques centièmes de sel ammoniac dans le produit soumis à l'analyse.

On s'attacha donc à obtenir une substance sans action sur les sels d'argent, et on y parvint par des sublimations répétées, ainsi qu'on l'a exposé plus haut.

0,497 de matière sublimée ont donné 0,727 d'acide carbonique, et 0,358 d'eau.

0,305 de la même substance ont fourni 39c.c. d'azote humide à 11, et 0,772.

Ces résultats donnent :

Carbone	40,5
Hydrogène	7,9
Azote.	15,6
Oxygène	36,0
	100,0

Réunis aux précédents, ces résultats conduisent à la formule suivante :

C^6.......	229,56	40,8
Az	88,50	15,7
H^7	43,75	7,7
O^2	200,00	35,8
	561,81	100,0

Cette formule peut se représenter par $C^4 O^4$, $H^8 C^8$, $Az^2 H^6$, c'est-à-dire, un carbonate double et anhydre d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

Elle peut aussi se représenter par du lactate d'ammoniaque sec. Cette ressemblance exacte a dû m'engager à comparer ensemble les deux produits. Mais, par un contraste très-bizarre, tandis que la nouvelle matière cristallise avec tant de facilité et de promptitude, le lactate d'ammoniaque se refuse obstinément à toute cristallisation, quoiqu'on le place dans le

vide pendant plusieurs jours à côté d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Ce sel reste constamment sirupeux dans cette circonstance. Du reste, la nouvelle matière qui nous occupe, n'offre aucune des réactions du lactate d'ammoniaque et des lactates en général.

Elle peut enfin se représenter encore par de l'éther carbonique et de l'urée, unis atome à atome.

$$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O + C^2 O, Az^2 H^4.$$

Cette dernière formule, à laquelle j'ai fait allusion en désignant ce produit sous le nom d'*uréthane*, se rapporte, comme on le va voir, à une autre substance qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur l'éther oxalique.

La densité de la vapeur de l'uréthane, tout en confirmant son analyse, ne jette pourtant aucune lumière sur les deux points de vue qu'on vient d'énoncer, quant à sa composition rationnelle. Voici les nombres obtenus :

Température de la vapeur.	198°
Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	0gr.,178
Capacité du ballon.	191cm. c.
Air restant à 13°	17,cm. c.6
Baromètre.	0,770
Température de l'air.	16°
Poids du litre.	4gr.,08
Densité de la vapeur.	3,14

La densité calculée donnerait, à son tour :

C^{12}	5,0592
Az^2	1,9534
H^{14}	0,9632
O^4	4,4104
	12,3862

$$\frac{12,3862}{4} = 3,096.$$

Cette formule et ce mode de division s'appliquent également au carbonate d'hydrogène carboné et d'ammoniaque, et au composé d'urée et d'éther carbonique.

Éther oxalique. Dans le mémoire sur les éthers composés que nous avons publié, il y a quelques années, M. P. Boullay et moi, il est question de quelques propriétés de l'éther oxalique qui exigeaient de nouvelles études. Sous l'influence de l'ammoniaque, cet éther fournit en effet une combinaison singulière, dont l'existence déciderait le point de vue sous lequel on convient de présenter la théorie des éthers. Tous les chimistes qui se sont essayés sur cette théorie ont dû faire abstraction de ce composé, car il ne se prêtait à aucune autre manière de voir que celle qui est professée dans notre mémoire.

En effet, par l'analyse des combinaisons éthérées ou sulfoviniques ordinaires, on demeure dans le doute sur le point essentiel de la théorie, et l'on ne peut en rien résoudre le problème qui divise les chimistes. Celui-ci se réduit à savoir si c'est l'éther sulfurique ou l'hydrogène carboné qui joue le rôle de base dans ces composés.

Dans mon opinion, les divers carbures d'hydrogène connus, ou au moins beaucoup d'entre eux, peuvent jouer tantôt le rôle de base, à la manière de l'ammoniaque, tantôt le rôle de radicaux oxydables, à la manière des métaux. C'est dans la première série que j'ai classé les éthers et les camphres artificiels, ainsi que les combinaisons naphtaliques. C'est dans la seconde que les huiles essentielles oxydées m'ont paru devoir être rangées. Je n'admets pas jusqu'à présent de radicaux oxydés ternaires. Il est possible qu'il en existe; mais les expériences de MM. Vöhler et Liebig sur le corps qu'ils appellent radical benzoïque peuvent recevoir des interprétations tout autres que celle à laquelle ils se sont arrêtés. Je regarde ce radical comme un oxyde d'hydrogène carboné, analogue à l'oxyde de carbone.

Au point où en est la chimie organique, la dissidence qui existe entre les opinions des divers chimistes est un bien, en ce qu'elle suscite sans cesse de nouvelles recherches, et qu'elle hâte les progrès de la science. C'est aux objections que la théorie des éthers a éprouvées de la part d'un grand nombre de chimistes que sont dues les recherches que renferme cet écrit.

L'éther oxalique m'ayant paru le plus propre à fournir des faits capables de trancher la difficulté qui nous arrête, par la facilité et la netteté de ses réactions, j'ai pris le parti de l'examiner de nouveau, comme si rien n'eût été publié à son égard. J'en ai préparé en conséquence une assez grande quantité par le procédé déjà indiqué dans notre ancien mémoire.

L'analyse de ce produit, faite par les méthodes maintenant

en usage, m'a donné des résultats exactement semblables à ceux que nous avons déjà fait connaître.

0,971 d'éther oxalique pur ont donné 1,735 d'acide carbonique, et 0,605 d'eau; ce qui conduit à la composition suivante :

Carbone.........	49,4
Hydrogène.......	6,8
Oxygène.........	43,8
	100,0

Calculée d'après la formule qui résulte de nos anciennes expériences $C^4 O^3$, $H^8 C^8$, $H^2 O$, cette composition serait :

C^{12}	459,3	49,7
H^{10}	62,5	6,5
O^4	400,0	43,8
	921,8	100,0

Je voulus alors examiner la combinaison qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, et je crus, comme l'ont avancé quelques chimistes, qu'il était indifférent de traiter l'éther oxalique par l'ammoniaque gazeuse, comme nous l'avons fait, ou bien par l'ammoniaque liquide, ainsi qu'on l'avait pratiqué en Allemagne depuis longtemps.

Je traitai en conséquence l'éther oxalique par l'ammoniaque liquide. Il se forma un dépôt, en poudre fine et légère, qui fut soumis à l'analyse.

Celle-ci donna des résultats inattendus.

0,400 de matière séchée à l'air ont fourni 0,390 d'acide carbonique, et 0,164 d'eau.

0,516 idem ont donné 138$^{cm.c.}$ d'azote humide à 12°, et 0,755.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

Carbone	26,9
Hydrogène	4,5
Azote	31,9
Oxygène	36,7
	100,0

Le résultat de cette analyse était si extraordinaire, la matière décrite par nous, et que je croyais avoir reproduite, ne devant renfermer que 12 pour 100 d'azote, qu'il me parut nécessaire de reprendre la préparation de la substance avec de nouveaux soins, avant de rien décider.

Sur ces entrefaites, mon collègue à l'École polytechnique, M. Pelouze, reçut une lettre de M. Liebig, dans laquelle cet habile chimiste lui annonce qu'en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque, on obtient de l'oxamide. En revoyant l'analyse énoncée ci-dessus, il se trouve en effet que la substance que j'avais obtenue et examinée n'était autre chose que de l'oxamide, quant à la composition.

Il est facile de se rendre compte de la formation de l'oxamide en pareil cas, car l'éther oxalique et l'ammoniaque peuvent se convertir mutuellement en alcool et en oxamide.

En effet, l'on voit, en comparant les formules ci-dessous, comment peut agir l'ammoniaque, en admettant la production de l'oxamide :

$$C^4 O^3, C^8 H^8, H^2 O + Az^2, H^6 =$$
$$C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^8 H^8, H^4 O^2.$$

C'est-à-dire qu'en agissant sur un atome d'éther oxalique, un atome d'ammoniaque produit un atome d'alcool et un atome d'oxamide.

Cette réaction si simple rendait indispensable un nouvel examen de l'action de l'ammoniaque sèche qui nous avait occupés jadis. En effet, tandis qu'en formant de l'oxamide, l'éther oxalique produit 62 pour 100 d'alcool, nos anciennes épreuves ne nous en ont fourni que 31, c'est-à-dire, moitié moins. Comme une erreur de cet ordre n'est pas admissible, et que d'ailleurs la matière que nous avions obtenue ne possédait pas l'apparence ni les caractères de l'oxamide, il me parut évident que M. Berzelius avait à tort supposé que l'action de l'ammoniaque dissoute et celle de l'ammoniaque sèche sont de la même nature. L'expérience m'a prouvé que ces deux matières diffèrent, en effet, à tous égards.

Oxaméthane. Je fis passer de l'ammoniaque sèche dans de l'éther oxalique pur et pesé. La matière étant solidifiée, on l'échauffa et l'on continua quelque temps encore le courant d'ammoniaque sèche. En pesant le résidu de l'expérience, j'ai trouvé que 100 d'éther donnent 76 ou 77 de produit solide, tandis que 100 d'éther n'auraient dû donner que 60 d'oxamide.

Le produit solide fut soumis à l'analyse et fournit exactement les résultats que nous avions déduits de diverses expériences très-exactes, mais indirectes, dans notre ancien mémoire. En sorte qu'il a pour formule C^4O^3, C^4H^4, AzH^3, c'est-à-dire, un double oxalate neutre et anhydre d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

Les détails de l'analyse ne peuvent laisser le moindre doute à cet égard. La matière avait été obtenue en dirigeant un courant d'ammoniaque sèche sur de l'éther oxalique renfermé dans une petite cornue tubulée, et retirant le produit dès que le tout fut solidifié. La substance solide, bien exprimée entre des doubles de papier joseph, se présentait en lamelles nacrées d'un aspect gras, comme nous l'observons dans notre ancien mémoire. Elle diffère totalement de l'oxamide sous ce rapport. Elle était, du reste, parfaitement sèche quand on l'a analysée.

0,500 ont fourni 0,722 acide et 0,267 eau.

0,300 idem ont donné $32^{cm.c.}$ azote à 10°, et 0,76, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces données conduisent aux nombres ci-dessous :

Carbone	39,95
Hydrogène	5,92
Azote	12,88
Oxygène	41,25
	100,00

La formule $C^4 O^3, H^4 C^4, Az H^3$, donnerait à son tour :

C^8	306,2	41,4
H^7	43,7	5,9
Az	88,5	11,9
O^3	300,0	40,8
	738,4	100,0

Quoique légères, les différences qu'on observe entre l'analyse et le calcul indiquent la présence d'un peu d'oxamide dans le produit analysé. Cette erreur provient de ce qu'on avait traité seulement 7 ou 8 grammes d'éther par l'ammoniaque sèche, tandis que, dans nos anciennes expériences, nous avions opéré sur 25 grammes. On conçoit que si l'action prolongée de l'ammoniaque peut produire de l'oxamide, il est bien plus difficile de se garantir de cette cause d'erreur sur de petites quantités d'éther qu'avec des masses plus considérables.

J'ai donc refait l'expérience plus en grand, en opérant sur trente grammes, et en ayant soin de rejeter les portions de matière qui, placées à la surface du produit, avaient dû recevoir plus complétement l'action du gaz ammoniac.

Enfin, j'ai dissous la matière dans la plus petite quantité possible d'alcool bouillant, j'ai filtré et j'ai laissé cristalliser par refroidissement. Quelque peu d'oxamide se sépara encore par ce traitement, et j'obtins l'oxaméthane en belles lames, qui furent égouttées, séchées à l'air, et qui prirent un éclat nacré et comme soyeux.

0,600 d'oxaméthane purifiés par l'alcool ont donné 0,750 d'acide carbonique, et 0,273 eau;

0,500 idem ont donné 49$^{cm.c.}$ d'azote humide à 13°, et 0,769; d'où l'on tire :

Carbone	41,50
Hydrogène.	6,06
Azote	11,81
Oxygène	40,63
	100,00

L'accord de cette analyse avec le calcul justifie complétement nos anciennes expériences, et montre que l'oxaméthane est un corps bien distinct, digne d'une étude approfondie.

L'oxaméthane est fusible au-dessous de 100°, mais elle ne volatilise qu'au-dessus de 220°. La matière sublimée cristallise en belles lames rayonnantes. L'alcool la dissout sans l'altérer. Il n'en est pas de même de l'eau bouillante. Celle-ci devient fortement acide, et je présume qu'il se forme de l'alcool et du bi-oxalate d'ammoniaque.

L'oxaméthane diffère donc à tout égard de l'oxamide, et se rapproche beaucoup, au contraire, de l'uréthane.

Oxamide. Ce fait bien établi, je traitai le même éther par l'ammoniaque liquide en excès, et j'obtins alors de l'oxamide parfaitement pure. En effet, de l'ammoniaque liquide, versée en grand excès sur l'éther oxalique, le trouble sur-le-champ. En divisant l'éther par l'agitation, on voit bientôt les gouttelettes qu'il forme se concréter en masses blanches, qui conservent leur forme sphérique. Au bout de quelques heures, le produit fut jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée chaude. Ce produit donna à l'analyse les résultats suivants :

0,377 matière donnent 0,384 acide carbonique et 0,168 eau.

0,200 idem donnent 52$^{cm.c.}$ à 9°, et 0,758. Ramenés en centièmes, ces résultats indiquent :

Carbone	28,1
Hydrogène	4,8
Azote	31,3
Oxygène	35,8
	100,0

L'oxamide présente une composition identique, et renferme en effet :

C^4	153	27,6
H^4	25	4,5
Az^2	177	31,8
O^2	200	36,1
	555	100,0

On peut donc conclure de ces faits parfaitement certains, que l'ammoniaque forme d'abord un oxalate double d'hydrogène carboné et d'ammoniaque, en perdant la moitié de son hydrogène carboné et toute son eau à l'état d'alcool, ainsi que nous l'avions annoncé.

L'autre moitié de l'hydrogène carboné ne peut former d'alcool qu'en absorbant de l'eau, de sorte que si on emploie un excès d'ammoniaque, comme l'a fait M. Liebig, l'oxygène de l'acide oxalique et une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque forment l'eau nécessaire pour l'alcooliser. Fait remarquable, car cette proportion d'eau si peu prévue a lieu en présence de l'eau toute formée et en grand excès.

L'oxaméthane observée dans le temps par M. Boullay et moi est un produit dont l'existence entraînait forcément la théorie des éthers que nous avons donnée. M. Berzelius a proposé récemment, en partant de nos analyses, une théorie que nous avions indiquée; mais il a écarté cette combinaison qui ne pouvait se concilier avec les vues qu'il développe. Comme ce composé présente à l'analyse les proportions exactes que nous lui avions assignées, il faut bien le faire en-

trer dans la série des corps que la théorie des éthers embrasse. Toutefois, notre ancienne théorie n'est plus la seule qui puisse convenir aux faits connus. En effet, on peut considérer ce singulier produit comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide, atome à atome. Sa formule se représente exactement de cette manière. En effet,

$$C^8 O^6, H^8 C^8, Az^2 H^6 = C^4 O^3, H^8 C^8, H^2 O + C^4 O, Az^2 H^4.$$

En attendant que l'opinion se fixe sur la nature de ce corps, je propose de désigner par les noms d'*uréthane* et d'*oxaméthane* les deux matières que je viens d'étudier, et que je regarde comme types d'une nouvelle famille parmi les matières azotées. Ces noms qui, à mes yeux, ne préjugent rien dans la question de l'alcool et des éthers, auront du moins l'avantage de satisfaire les chimistes qui refusent encore à admettre notre théorie.

Un mot fera comprendre le sens véritable de ces formules. Elles se représentent de la manière suivante :

Oxaméthane	$C^4 O^3, H^8 C^8, H^2 O$	éther oxalique.
	$C^4 O^2, Az^2 H^4$	oxamide.
Uréthane	$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O$	éther carbonique.
	$C^2 O, Az^2 H^4$.	urée.

Il est clair qu'en faisant passer $H^2 O$ dans le second membre, on a des sels anhydres d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

M. Berzelius trouvera dans ces formules une confirmation du rôle qu'il attribue à l'éther comme base oxydée.

Pour moi, j'y vois une confirmation que j'aurais dû prévoir de la règle établie dans notre ancien mémoire sur la composition des éthers formés par des oxacides. Ces éthers devant toujours contenir de l'eau, l'oxalate anhydre et le carbonate anhydre d'hydrogène carboné n'étaient pas des combinaisons possibles.

On trouvera dans le mémoire suivant la suite des expériences que j'ai entreprises pour éclaircir la nature de l'alcool et des éthers.

RECHERCHES
DE
CHIMIE ORGANIQUE,
RELATIVES
A L'ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL.
LOI DES SUBSTITUTIONS OU MÉTALEPSIE.

PAR M. J. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences, le 13 janvier 1835.

DANS un mémoire que j'ai eu l'honneur de communiquer récemment à l'Académie, je suis revenu, ainsi que je l'avais annoncé, sur la question des éthers, et j'ai ajouté quelques arguments à ceux qui nous avaient déterminés autrefois à publier sur ces corps une théorie qui a soulevé tant de discussions, qu'on peut s'étonner qu'elle ait pu résister à des attaques si vives et si répétées.

Je craindrais d'abuser des moments de l'Académie, en lui retraçant l'histoire de ce point de la science, avec les détails circonstanciés qui seraient nécessaires pour rendre à chacun ce qui lui appartient. Je me bornerai donc à préciser ici les idées qui ont apparu successivement.

Par des analyses précises et des comparaisons prochaines et frappantes de vérité, nous avions établi, M. Boullay et moi,

1° Que l'hydrogène carboné joue le rôle d'une base;

2° Que l'alcool et l'éther sont des hydrates de ce corps;

3° Que l'hydrogène carboné forme avec les hydracides des composés éthérés anhydres;

4° Que ce même corps, avec les oxacides, forme des composés éthérés renfermant un atome d'eau.

Cette dernière règle a été plus tard étendue aux sulfovinates et aux phosphovinates.

Jusqu'à présent, les lois générales de combinaison que nous avons admises n'ont rencontré qu'une seule exception. C'est celle qu'offre l'éther cyanique; ce qui résulte évidemment d'une erreur d'analyse qui sera rectifiée.

Les lois que nous venons de rappeler ne nous appartiennent point exclusivement, et déjà MM. Gay-Lussac, Chevreul et Faraday avaient émis des opinions de même nature. Mais toute l'autorité de tels noms, et toute la puissance des faits les plus précis, n'ont pas encore pu gagner l'assentiment général, et la doctrine que nous avons professée est en butte à des attaques journalières.

Les uns veulent encore que dans les combinaisons que nous venons de signaler, les éléments soient unis sans prédisposition quelconque.

M. Berzelius, après avoir repoussé pendant longtemps toute interprétation de ce genre, s'est enfin laissé vaincre par l'évidence des faits, et il désigne aujourd'hui, sous le nom de *formules rationnelles,* des formules analogues à celles que nous avons proposées. Mais parmi les deux opinions qui s'étaient offertes à notre esprit, et que nous avions compa-

rées dans notre mémoire, il préfère celle que nous avons abandonnée, et rejette celle que nous avons admise.

Il faut croire que les faits exposés dans notre premier travail, quoique d'accord avec notre théorie, n'étaient pourtant pas assez décisifs pour lever toutes les objections. En pareil cas, il faut tirer de la théorie toutes les conséquences qu'elle peut produire, et les soumettre à l'épreuve de l'expérience. C'est ce que j'ai fait, avec la confiance que cette théorie sortirait victorieuse des plus rudes épreuves, et jusqu'à présent mes pressentiments se sont pleinement confirmés.

Dans notre opinion, l'alcool renferme de l'hydrogène à l'état d'eau et de l'hydrogène à l'état d'hydrogène carboné. La conséquence la plus claire des faits que je vais exposer, c'est que l'on peut distinguer ces deux états de l'hydrogène au point d'en rendre la différence palpable et manifeste, même aux yeux des chimistes les plus prévenus. En sorte que, si je ne me suis point abusé, l'on pourra désormais décider sans peine, si un corps organique renferme de l'eau toute formée ou de l'hydrogène différemment combiné.

On verra, du reste, que tous les faits prévus par la théorie se sont réalisés immédiatement, ou bien qu'ils étaient déjà connus comme résultats empiriques, sans liaison entre eux.

L'enchaînement des détails qui suivent est si logique, et l'ordre naturel des idées m'a si bien dirigé, que je crois nécessaire de rapporter mes expériences précisément dans l'ordre selon lequel elles ont été faites.

Chloroforme.

Dans ces dernières années, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert, à peu près en même temps, une combinaison éthé-

rée fort remarquable, qui se produit facilement en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux dissous dans l'eau. Ce composé se retrouve, je pense, dans quelques autres réactions dont la nature m'a porté à soupçonner quelque erreur dans les analyses qui en ont été publiées.

D'après M. Soubeiran, ce serait un composé de chlore, de carbone et d'hydrogène; ces deux derniers corps s'y trouvant dans les rapports qui constituent l'hydrogène bi-carboné. Mais il paraît que M. Soubeiran ne l'avait pas obtenu dans un état parfait de pureté.

Suivant M. Liebig, ce serait au contraire un simple chlorure de carbone, renfermant 4 atomes de carbone et 5 atomes de chlore. Les soins particuliers que M. Liebig avait mis à purifier la matière soumise à l'analyse m'avaient fait penser que la composition de ce corps était exactement connue. Il en est résulté pour moi de longues difficultés, pour expliquer des phénomènes qui ne pouvaient se concilier avec cette composition. Cependant, les épreuves auxquelles M. Liebig avait soumis cette substance me semblaient tellement précises et décisives, les diverses analyses qu'il en a publiées étaient si concordantes, que je pouvais difficilement supposer une erreur grave de sa part.

Toutefois, si nous avons opéré sur la même substance, il ne me paraît pas douteux que la formule de ce corps ne doive recevoir une modification très-essentielle, ainsi que les expériences suivantes me paraissent l'établir.

Parmi les circonstances qui m'ont paru difficiles à concilier avec la composition admise par M. Liebig, je citerai en particulier la densité de la vapeur de ce corps, qui m'a toujours paru de 4,2 environ. Ce nombre ne peut en rien se

concilier avec l'analyse de M. Liebig, et je ne fais pas le moindre doute que si cet habile chimiste l'eût déterminé, il n'eût cherché à faire disparaître quelque cause d'erreur qui lui a échappé, si nous avons opéré sur la même matière; restriction que je fais de nouveau, car en fait d'analyse organique, cette restriction est nécessaire.

La matière que j'ai étudiée d'abord provenait de l'action du chlorure de chaux liquide sur l'alcool. Je n'ai rien à ajouter aux détails déjà connus sur sa préparation. Séparée de l'eau, par décantation, on l'agitait fortement avec cinq ou six fois son volume d'acide sulfurique concentré. On l'enlevait au moyen d'une pipette, et on la distillait au bain-marie avec un peu d'acide sulfurique pur. On la rectifiait de nouveau sur le chlorure de calcium, et on répétait le traitement par l'acide sulfurique. La matière soumise à l'analyse, mise en contact avec l'acide sulfurique concentré, ne lui communique pas la moindre coloration; pour se garantir de toute humidité, on a eu soin de mettre dans les flacons qui la contenaient un peu d'acide sulfurique pur, qui se rassemble au fond du flacon et se sépare très-nettement de la matière. A la longue, cependant, il la rendrait acide, en y développant de l'acide hydrochlorique.

Voici les détails d'une expérience qui avait pour objet de déterminer la densité de sa vapeur :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air sec	1gr.,182
Température de la vapeur	100°.
Baromètre	0,756
Température de l'air	16° c.

Capacité du ballon	432 cm. cb.
Air restant avec la vapeur	2 cm. cb.
Poids du litre de vapeur à 0° et 0,76 . . . . =	5$^{gr.}$,456
Densité de la vapeur	4,199

La matière employée, soumise à l'analyse par les procédés et avec les précautions ordinaires, a donné les résultats suivants :

0,991 ont fourni 0,361 d'acide carbonique, et 0,075 d'eau: d'où l'on tire :

Carbone	10,08
Hydrogène.	0,84
Chlore	89,08
	100,00

Cette analyse différait trop de celle que M. Liebig a publiée, pour qu'on pût s'en contenter. J'ai donc préparé une nouvelle dose de matière, au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux, et je l'ai soumise aux mêmes procédés de purification.

0,819 ont fourni 0,308 acide carbonique, et 0,068 d'eau; ce qui donne en centièmes :

Carbone	10,40
Hydrogène	0,92
Chlore	88,68
	100,00

Ces deux analyses s'accordaient suffisamment; mais j'ai voulu néanmoins lever tous les doutes, et j'ai pris le parti de faire l'analyse du même corps, obtenu au moyen de l'esprit

pyro-acétique. La préparation s'exécute comme avec l'alcool; mais, ainsi que l'observe M. Liebig, on en obtient bien davantage.

Le produit purifié par l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, a été soumis ensuite à l'analyse.

0,699 matière ont fourni 0,260 d'acide carbonique, et 0,061 d'eau. Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone	10,29
Hydrogène.	0,97
Chlore	88,74
	100,00

Tous ces résultats s'accordent entre eux, et s'accordent fort bien aussi avec les résultats calculés d'après la formule $C^2\,H\,Ch^3$; celle-ci donnerait en effet :

C^2	76,52	10,24
H	6,25	0,83
Ch^3	663,96	88,93
	746,73	100,00

Ces résultats s'accordent également bien avec ceux qui seraient tirés de la même formule, relativement à la densité de la vapeur. On a, en effet,

C^2	=	0,8432
H	=	0,0688
Ch^3	=	7,3150
		8,2270

$$\frac{8,2270}{2} = 4,113.$$

Il me paraît donc certain que la substance que j'ai analysée, substance qui possède tous les caractères que M. Liebig assigne à celle qu'il a soumise à l'analyse, mais que je ne saurais assurer être parfaitement identique avec elle, possède pour formule $C^4 H^2 Ch^6$.

Cette analyse assigne à la substance que je viens d'examiner une formule tellement simple et pourtant si caractéristique, qu'une expérience facile pouvait en offrir la complète vérification.

En effet, la formule déjà posée plus haut, $C^4 H^2 Ch^6$, correspond à un chlorure d'hydrogène carboné, qui est l'équivalent de l'acide formique anhydre. En conséquence, on a fait bouillir une portion de la substance avec une dissolution de potasse dans un tube fermé, et il s'est produit du chlorure de potassium et du formiate de potasse, bien que la substance n'eût pas été complétement décomposée.

La substance que je viens d'étudier ne possède pourtant pas les caractères d'un acide, et sa constitution rappelle les opinions si importantes émises par M. Dulong sur la nature des acides hydratés, et sur le rôle essentiel que l'eau y joue pour déterminer leur réaction acide. C'est ce qui m'engage à la désigner sous le nom de *chloroforme*.

Quoi qu'il en soit, le résultat de cette analyse m'a paru assez remarquable, pour exiger encore de nouvelles vérifications.

Brômoforme.

On obtient aisément avec le brôme une combinaison analogue à celle que le chlore produit. Pour la préparer, on forme du brômure de chaux, et on le traite par l'alcool ou

par l'esprit pyro-acétique, précisément comme si l'on agissait sur le chlorure de chaux. Les phénomènes sont les mêmes, et l'on obtient également une liqueur huileuse pesante.

Celle-ci, agitée avec de l'acide sulfurique, gagne par le repos le fond du vase, car elle est plus lourde que l'acide sulfurique concentré. On la soutire avec une pipette et on la rectifie par distillation. Mise en contact avec du chlorure de calcium fondu, elle abandonne l'eau ou l'alcool qu'elle aurait pu conserver. Le chlorure de calcium fondu surnage, la liqueur étant plus dense que lui; il faut donc agiter de temps en temps, et prolonger le contact.

Comme cette matière est moins volatile que la précédente, elle est bien plus facile à convertir en brômure de potassium et formiate de potasse, par la simple ébullition avec une dissolution de cet alcali. Aussi, la réaction est-elle si tranchée qu'elle suffirait pour lever tous les doutes sur les résultats de l'analyse précédente.

Néanmoins j'ai voulu la soumettre à l'analyse élémentaire, et j'ai obtenu des résultats qui coïncident avec les précédents.

1,197 de matière ont fourni 0,232 acide carbonique et 0,050 eau.

1,348 de la même ont fourni 0,265 acide carbonique et 0,058 eau.

Ce qui représente en centièmes :

Carbone.	5,37	5,44
Hydrogène	0,48	0,47
Brôme	94,15	94,09
	100,00	100,00

La formule C^2HB^3, qui dérive de la composition du chloroforme, fournirait les résultats suivants :

C^2	76,52	4,93
H	6,25	0,40
B^3	1467,45	94,67
	1550,22	100,00

Iodoforme.

Il existe un corps analogue formé par l'iode, dans des circonstances semblables à celles qui ont été énoncées. On voit que je veux parler de la matière découverte par Sérullas, en traitant une dissolution alcoolique d'iode par une dissolution alcoolique de potasse ou de soude.

Cette substance, préparée par l'alcool, l'iode et la soude, fut lavée avec un grand soin, puis desséchée à l'air pendant quelques jours. Quoique la matière parût sèche, on a voulu en être parfaitement certain; on l'a donc exposée pendant deux jours dans le vide desséché par l'acide sulfurique concentré. On l'a rapidement pesée, et on l'a soumise à l'analyse par les méthodes ordinaires, en ayant soin d'employer un tube bien sec et de l'oxyde de cuivre chaud, autant que la matière a pu le supporter, c'est-à-dire à 60 ou 70°, pour faire le mélange, et de l'oxyde à 100°, pour remplir le tube. Voici les résultats :

2^{gr},000 de matière ont donné 0,232 d'acide carbonique et 0,060 d'eau. Ce qui donne :

Carbone	3,20
Hydrogène	0,33
Iode	96,47
	100,00

En adoptant la formule établie plus haut, on aurait :

C^2	76,52	3,12
H	6,25	0,26
I^3	2369,25	96,62
	2452,02	100,00

Ce composé est donc également en correspondance avec l'acide formique anhydre, ainsi que l'analogie permettait de le prévoir. Sa formule doit se représenter par $C^4 H^2 I^6$.

Il n'est peut-être pas inutile de mentionner ici l'un des faits qui m'ont porté à soupçonner l'existence de l'hydrogène dans ce dernier produit. Il y a déjà quelques années, à une époque où l'on ignorait la nature de l'iodoforme, je voulus en essayer l'analyse. Je vis bientôt que ce corps renfermait fort peu d'hydrogène, et je voulus le soumettre à des épreuves décisives à cet égard. Je plaçai donc dans une cloche courbe, à moitié remplie d'azote sec et pur, un gramme d'iodoforme avec du potassium. Je pensais qu'en chauffant, il se formerait de l'iodure de potassium, un dépôt de charbon et de l'hydrogène gazeux que je pourrais mesurer. Je chauffais doucement la cloche, au moyen d'une lampe à alcool, et je voyais déjà le potassium entrer en fusion et la réaction commencer, quand tout à coup le mélange devint incandescent, et avant que je pusse songer à prendre quelque précaution, une explosion violente brisa la cloche en mille éclats qui vinrent s'implanter presque tous dans ma figure. L'un d'eux, long d'un pouce et très-acéré, pénétra dans mon œil droit et se fixa dans la caroncule lacrymale, qui en fut coupée.

Il est possible, à la rigueur, d'expliquer cet événement, en

l'attribuant au développement subit de la vapeur d'iode; mais je pense que l'existence de l'hydrogène dans l'iodoforme le rend bien plus facile à comprendre.

L'iodoforme chauffé avec une dissolution de potasse entre en fusion, et semble se volatiliser en partie pendant l'ébullition. La liqueur saturée par l'acide acétique renferme beaucoup d'iodure de potassium, et quand on la fait bouillir avec du nitrate d'argent, il y a production d'iodure d'argent et dépôt d'argent métallique. Il s'était donc formé de l'iodure de potassium et du formiate de potasse, par l'action de l'iodoforme sur la potasse, comme avec les substances précédentes.

Les trois composés dont je viens de faire connaître la nature sont donc unis par les liens d'une parfaite ressemblance, et tout me porte à croire qu'on en produira d'analogues avec le soufre, le phosphore, l'arsenic et les autres corps électronégatifs. Je ferai connaître le résultat des essais que je tente dans cette direction.

Pour saisir la théorie qui peut expliquer leur production, il fallait isoler chacune des actions qui interviennent dans le procédé employé pour leur préparation. Car, on a fait usage à la fois de chlore, de brôme ou d'iode, et d'un alcali. J'ai donc été conduit à revoir les faits qui concernent l'action du chlore sur l'alcool, abstraction faite de l'alcali qui avait concouru à produire le chloroforme.

M. Liebig s'est occupé récemment de cette étude, et si je n'ai pas retrouvé exactement les résultats qu'il a publiés, cela tient sans doute à quelque légère différence dans les produits

que nous avons examinés. Toutefois, comme les matières que j'ai analysées m'ont offert les caractères qu'il attribue à celles dont il a tracé l'histoire, je me servirai des noms qu'il leur a imposés.

Chloral.

C'est sous ce nom, qui rappelle seulement ceux du chlore et de l'alcool, que M. Liebig désigne le produit qu'on obtient de l'action du chlore sur l'alcool.

Ayant essayé de me procurer cette substance par les moyens indiqués par M. Liebig, j'ai bientôt vu qu'il fallait en revenir à des méthodes plus expéditives. Comme j'ai préparé plus d'une livre de chloral en diverses occasions, je crois que les détails dans lesquels je vais entrer ne seront pas inutiles.

La manière la plus sûre d'obtenir le chloral consiste à soumettre l'alcool absolu à l'action du chlore sec. On se fera facilement une idée des précautions à prendre, quand je dirai que, pour traiter demi-kilogr. d'alcool, il faut au moins douze cents litres de chlore, et qu'il se forme environ quinze cents litres d'acide hydrochlorique gazeux.

Je prépare le chlore au moyen du peroxide de manganèse, du sel marin et de l'acide sulfurique. Le ballon qui sert à le produire ayant quinze ou vingt litres de capacité, peut recevoir de suite les matières nécessaires à la production de la totalité du chlore, de sorte qu'on n'a plus qu'à y ajouter l'acide sulfurique à mesure du besoin.

Le chlore gazeux est reçu dans un premier flacon de Woulf vide, où il se refroidit et laisse déposer une partie de son humidité. Il passe ensuite dans un second flacon qui renferme du chlorure de calcium, puis dans un troisième flacon vide

et sec, destiné à recevoir l'alcool, s'il survenait une absorption pendant la durée de l'expérience.

Le chlore arrive enfin dans un ballon qui contient l'alcool, et se dégage au fond de celui-ci. Le ballon porte un tube qui dirige les vapeurs d'acide hydrochlorique dans une bonne cheminée.

On excite vivement le courant de chlore qui d'abord est totalement converti en acide hydrochlorique. Dès que la conversion se ralentit, l'alcool se colore en jaune. Alors on met quelques charbons au-dessous du ballon, et bientôt la couleur disparaît. A partir de ce moment, il faut tenir l'alcool tiède, et élever de plus en plus sa température, tout en continuant un courant de chlore rapide, jusqu'à ce que le liquide presque bouillant n'agisse plus sur le chlore qui le traverse.

En douze heures, on peut convertir en chloral deux cents grammes d'alcool. En opérant sur cinq ou six cents grammes, l'expérience n'a jamais exigé trois journées. Il est à croire que M. Liebig a été entravé par l'appareil particulier qu'il a imaginé pour cette préparation, car il lui a fallu douze ou quinze jours pour obtenir le même résultat.

La liqueur qui reste dans le ballon est mêlée avec deux ou trois fois son volume d'acide sulfurique concentré. Le mélange introduit dans une cornue est immédiatement soumis à une distillation ménagée. Dès la première impression du feu, le chloral se rassemble à la surface de l'acide sous la forme d'une huile limpide et très-fluide, qui se volatilise rapidement. Un peu avant que la couche huileuse ait entièrement disparu, on arrête l'opération.

Le produit volatil obtenu est mis dans un ballon avec un thermomètre. On le fait bouillir, jusqu'à ce que son point

d'ébullition s'élève à 94 ou 95°. Il est d'abord plus bas, mais bientôt il arrive vers ce terme et s'y fixe.

La liqueur restante doit être redistillée avec de l'acide sulfurique concentré, puis soumise de nouveau à l'ébullition.

Enfin, on introduit le produit dans une cornue où l'on a mis un peu de chaux éteinte, puis récemment calcinée au rouge. On distille au bain d'eau saturée de sel marin et l'on a le chloral, que je regarde comme pur ou à bien peu de chose près.

Ces moyens de purification ressemblent à ceux dont M. Liebig a fait usage. Je me bornerai donc à indiquer en quelques mots leur but et leur effet.

L'acide sulfurique est employé pour séparer l'alcool qui aurait échappé à l'action du chlore. Il retient cet alcool ou le transforme en éther sulfurique. Il s'empare d'ailleurs de l'eau qui accompagnait le chloral brut. En faisant bouillir le chloral traité par l'acide sulfurique, on en sépare de l'acide hydrochlorique, de l'éther sulfurique, ou même à la rigueur de l'alcool, s'il en restait. Enfin, en rectifiant le chloral sur la chaux vive, on s'empare de l'acide hydrochlorique restant, et, pourvu que la température soit ménagée, le chloral hydraté reste dans la cornue; car son point d'ébullition est bien plus élevé que celui du chloral anhydre.

M. Liebig observe avec juste raison qu'il faut éviter l'emploi d'un excès de chaux. En effet, dès que la matière est presque entièrement volatilisée et que la chaux se trouve en présence de la vapeur du chloral, il s'établit une réaction des plus vives, la chaux devient incandescente, et tout le chloral se trouve détruit et remplacé par une huile jaunâtre qui se

volatilise et que je n'ai pas étudiée. Il se fait du chlorure de calcium et une matière brune qui reste avec lui dans la cornue.

Quand on a du chloral anhydre, il suffit de le mêler avec son volume d'eau pour obtenir le chloral hydraté. Il se dissout avec chaleur, et la liqueur évaporée dans le vide, ou même à l'air, fournit une belle cristallisation de chloral hydraté.

Chloral anhydre. Tel que je l'ai obtenu, le chloral anhydre est un liquide incolore, comme huileux, neutre, sans action sur les sels d'argent, d'une odeur pénétrante particulière. Il est très-caustique, surtout quand la peau se trouve exposée à sa vapeur bouillante.

L'acide nitrique m'a paru sans action sur lui, même à chaud. On peut le faire bouillir dans le chlore gazeux ou l'exposer au soleil dans un flacon rempli de chlore, sans qu'il éprouve d'altération. Il se colore seulement en jaune, dès qu'il a le contact du chlore, en dissolvant un peu de ce gaz.

Quand le chloral a été séparé par la simple action de l'acide sulfurique à froid, puis distillé sur la baryte, il peut contenir jusqu'à 20 ou 21 centièmes de charbon, mais alors la densité de sa vapeur ne s'élève guère au-dessus de 4 ou de 4,4. C'est un indice de la présence de l'alcool ou de l'éther acétique dans la matière. Je cite ici l'éther acétique sans en avoir la preuve directe, mais on verra plus loin pourquoi je suis disposé à y admettre un mélange de ce corps.

Quand le chloral a été purifié *une seule fois*, par l'acide sulfurique chaud, par l'ébullition et la distillation sur la chaux, la densité de sa vapeur s'élève jusqu'à 5,0 environ.

Voici les détails d'une expérience de ce genre :

Différence du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air..................	0$^{gr.}$,487
Température de la vapeur..........	159°
Barom............................	0,763
Cap. du ballon....................	176 cm. cb.
Temp. de l'air....................	11°,5
Air restant.......................	2 cm. cb.
Poids du litre du chloral............	6,477
Densité de sa vapeur...............	4,986

Le chloral soumis à cette expérience a été analysé par les moyens ordinaires avec le plus grand soin.

0,696 ont donné 0,426 acide carbonique et 0,051 eau.

0,690 du même décomposé par la chaux vive ont produit 1,975 de chlorure d'argent. Pour éviter l'ignition trop vive que le chloral produit avec la chaux, on a eu soin d'étendre le chloral d'un volume égal d'alcool à peu près.

D'où l'on tire les résultats suivants :

Carbone.......	16,9
Hydrogène......	0,8
Chlore........	70,7
Oxygène.......	11,6
	100,0

Relativement au carbone et à l'hydrogène, ces résultats s'accordent avec toutes les analyses de chloral *purifié une fois* que j'ai faites. Seulement, quand le chloral présente une densité de vapeur plus faible, le carbone s'élève jusqu'à 17,2 et l'hydrogène jusqu'à 1,0, mais alors le point d'ébullition d'un tel chloral n'est pas constant.

Éclairé par les recherches précédentes qui avaient été faites sur du chloral purifié par une seule distillation sur l'acide sulfurique, une ébullition soutenue jusqu'à ce que le point d'ébullition devînt fixe, et une rectification sur la baryte, j'ai repris entièrement la préparation de ce produit.

Sur une nouvelle dose de chloral brut, j'ai fait le traitement par l'acide sulfurique, l'ébullition et la baryte. Je l'ai repris ensuite dans le même ordre, mais j'ai eu soin de diviser la matière provenant de la dernière rectification sur la baryte, en trois époques. J'ai mis de côté le premier quart, j'ai recueilli ensuite la moitié du produit, puis le dernier quart. J'ai soumis à l'analyse le produit moyen qui pesait deux onces et plus, et qui devait être du chloral débarrassé de tout corps plus volatil ou moins volatil que lui.

Voici les résultats de son analyse :

I. 0,506 donnent 0,036 eau et 0,304 acide carbonique.

II. 0,631 donnent 0,045 eau et 0,379 acide carbonique.

0,437 ont fourni 1,266 chlorure d'argent fondu.

L'on a donc obtenu :

	I.	II.
Carbone	16,62	16,61
Hydrogène.	0,78	0,79
Chlore.	71,60	71,60
Oxygène.	11,00	11,00
	100,00	100,00

On a pris ensuite la densité de sa vapeur par les moyens ordinaires, et on a obtenu les résultats exprimés ci-dessous :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air................	0,684
Temp. de la vapeur..............	135°
Barom..........................	0,766
Temp. de l'air....................	13°
Cap. du ballon....................	212 cm. cb.
Air restant à 11° c................	0,3 cm. cb.
Poids du litre à 0° et 0,76..........	6,675
Densité de la vapeur..............	5,13

Fondé sur ces nouveaux résultats, je crois pouvoir indiquer, comme je l'ai fait plus haut, cette double série de rectifications comme éminemment propre à donner du chloral d'une pureté absolue. C'est sur ce dernier que j'ai étudié les caractères que j'assigne à cette substance.

Les divers résultats de mes analyses donnent pour la formule du chloral $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, qui fournit les rapports suivants :

C^8......	306,08	16,6
H^2......	12,50	0,7
Ch^6......	1327,92	71,9
O^2......	200,00	10,8
	1846,50	100,0

En calculant, d'après cette formule, la densité de la vapeur du chloral, on trouve les nombres suivants :

C^8	3,3744
H^2	0,1376
O^2	2,2052
Ch^6	14,5296
	20,2468

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061$$

Il est clair que les résultats calculés s'accordent dans les deux cas avec ceux que donne l'expérience, à cela près que le chloral soumis en premier lieu à l'analyse renfermait encore un centième environ de matière étrangère, soit de l'alcool, soit de l'éther acétique. Ce qui fait que la densité de sa vapeur est un peu faible, le chlore un peu faible aussi, et le charbon un peu fort. Mais ces diverses erreurs de nature insignifiante, quand il s'agit surtout d'une matière aussi difficile à purifier que le chloral, ont disparu par la seconde rectification.

Le chloral, en présence d'une base, comme la potasse, la soude, la baryte, etc., et même avec l'ammoniaque liquide, se convertit, sous l'influence de l'eau, en chloroforme et en acide formique. Sa formule explique parfaitement cette réaction. En effet, le chloral se représente par du chloroforme et de l'oxyde de carbone à volumes égaux, et l'on sait que l'oxyde de carbone, en s'unissant à l'eau, peut constituer de l'acide formique.

La réaction du chloral, en pareil cas, se représenterait donc de la manière suivante :

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

Mais, comme le chloroforme lui-même peut donner naissance à un chlorure métallique et à un formiate, en présence d'une solution alcaline bouillante, on conçoit qu'une portion de ce corps sera décomposée, précisément de cette manière, et d'autant plus, qu'elle se trouve exposée à l'état naissant, à l'action de la base; de là, une nouvelle quantité de formiate et une certaine quantité de chlorure.

J'aurais certainement soumis ma formule à cette épreuve, si une expérience de M. Liebig ne m'avait donné le moyen de m'en dispenser. Il a vu que dans les produits de la décomposition du chloral par l'eau de baryte, pour un atome de chlorure de barium formé, il y avait production de 2,1 atomes de formiate de baryte. Je trouve par ma formule qu'il a dû s'en produire 2,2, ce qui s'accorde mieux avec l'expérience que le calcul établi par M. Liebig lui-même, car il admet qu'il a dû s'en faire 2,5.

Chloral hydraté.

J'ai dit plus haut que le chloral se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et que la dissolution exposée au vide sec s'y concrète en une masse blanche cristallisée. On obtient le même résultat par une évaporation spontanée à l'air; le chloral cristallise alors plus régulièrement et affecte la forme rhomboïdale. Il ne faut pas laisser ce produit à l'air trop longtemps, car il s'y volatilise à la manière du camphre commun.

L'analyse du chloral hydraté m'a paru facile et digne d'attention, comme moyen de vérification pour les formules précédentes. Celui que j'ai analysé avait toujours été desséché

dans le vide après avoir été réduit en poudre, car les masses cristallines qu'il produit d'abord, retiennent de l'eau interposée. Malgré tous mes soins, je n'ai pas su me mettre entièrement à l'abri de cette cause d'erreur, mais, au moins, je crois l'avoir réduite au point de la rendre presque insensible dans ses effets.

I. 0,762 de matière ont donné 0,387 acide carbonique et 0,117 eau.

II. 0,487 idem ont donné 0,254 acide carbonique et 0,080 eau.

III. 0,757 idem ont fourni 0,393 acide carbonique et 0,114 eau.

0,400 idem ont donné 1,020 chlorure d'argent fondu.

IV. Enfin, du nouveau chloral hydraté, desséché avec les plus grands soins, et brûlé de la manière la plus lente, a donné les résultats suivants :

0,500 produisent 0,267 acide carbonique et 0,085 eau.

0,700 idem donnent 1,795 chlorure d'argent fondu.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone . . .	14,53	14,43	14,3	14,77
Hydrogène. .	1,74	1,82	1,7	1,88
Chlore	»	»	62,9	63,34
Oxygène . . .	»	»	21,1	20,01
			100,0	100,00

Ces analyses conduisent à la formule suivante, qui est fort simple : $C^8 H^2 Ch^6 O^2 + H^4 O^2$, où l'on suppose chaque volume de chloral combiné avec un volume de vapeur aqueuse. Si

l'on calcule, en effet, les proportions centésimales du chloral hydraté d'après cette formule, on trouve des nombres fort rapprochés des précédents.

C^8.....	306,08	14,7
H^6....	37,50	1,7
Ch^6....	1327,92	64,1
O^4......	400,00	19,5
	2071,50	100,0

J'ai trouvé, comme on peut voir, le chlore un peu faible; mais la différence insignifiante, du reste, entre le calcul et l'analyse, tient sans aucun doute à la difficulté que l'on éprouve, soit à dessécher également la matière, soit à opérer sa décomposition entière par la chaux, car cette décomposition marche brusquement et avec une ignition qui la rend difficile à régler.

D'après la composition que je trouve au chloral hydraté, on voit qu'il peut se représenter par de l'acide hydrochlorique et de l'oxyde de carbone. Mais rien n'indique que les éléments y soient combinés sous cette forme, et tout prouve, au contraire, que c'est une simple combinaison de chloral et d'eau.

En effet, la densité de sa vapeur s'est trouvée égale à 2,76. Or, si on prend la densité du chloral hydraté et celle de la vapeur aqueuse à volumes égaux, on trouve

1 volume chloral.....	=	5,061
1 volume vap. d'eau..	=	0,620
		5,681

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

Ainsi, le chloral hydraté se compose d'un volume de chloral anhydre et d'un volume de vapeur d'eau, sans condensation.

Il existe des rapports incontestables entre le chloral hydraté et le produit cristallisé que j'ai obtenu en traitant l'acide acétique par le chlore, sous l'influence solaire. Toutefois, ces deux corps pourraient bien, malgré ces rapports, constituer des matières distinctes.

Je reprendrai mes expériences sur cet objet, et l'on verra, quand les vérifications qui me restent à faire, seront terminées, combien cette étude offrait de difficulté, par suite de la complication extraordinaire des produits.

Chloral insoluble.

Sous ce nom, M. Liebig désigne une substance singulière qui se forme quand on abandonne le chloral à l'action de l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire. Pour l'obtenir, j'ai mis dans un flacon à l'émeri du chloral pur, avec cinq ou six fois son volume d'acide sulfurique du commerce. Le flacon était bouché. Le lendemain, le chloral se trouva converti en une substance blanche, opaque, assez ferme. On attendit quelques jours, puis on délaya le tout dans de l'eau, en ayant soin de broyer la matière, pour en rendre le lavage plus facile. On passa le tout sur un filtre qui fut lavé à l'eau bouillante, tant que la liqueur parut acide.

La poudre blanche restée sur le filtre fut séchée à l'air, puis dans le vide. Mais, comme on s'aperçut que la matière perdait toujours de son poids dans le vide, sans changer sensiblement de composition, on fit des analyses sur la matière

simplement séchée à l'air, et elles donnèrent les mêmes résultats que celles qu'on avait faites après l'exposition de la matière au vide. Il paraît donc que cette matière peut se sublimer dans le vide sec.

Ce produit possède quelques propriétés singulières. Il est à peu près insoluble dans l'eau, même bouillante; l'alcool, l'éther ne le dissolvent pas non plus; l'acide sulfurique chaud, les alcalis dissous, se comportent avec lui à peu près comme avec le chloral. Quand on le chauffe, au bain d'huile, à 150° et même 200°, on le voit se distiller sans fondre. Le produit distillé est pourtant très-fluide et cristallise à la manière du chloral hydraté. Il est resté une trace inappréciable de charbon. Ainsi, il paraît que la matière se volatilise en entier, mais modifiée.

Toutes ces propriétés conviendraient si bien à une substance isomérique avec le chloral hydraté, que je présumais qu'en l'analysant, je retomberais à peu près sur la composition de ce dernier. Mais, bien au contraire, j'ai trouvé à ce chloral insoluble, une composition qui annonce qu'il s'est formé, par suite d'une réaction assez compliquée, entre les éléments du chloral. J'ai donc répété plusieurs fois les analyses, avec la précaution d'employer de nouveaux produits, et, comme la composition s'est montrée constante, et que d'ailleurs il est facile, à raison de l'insolubilité de la matière, de la préparer pure et homogène, je ne pense pas qu'il ait pu se glisser aucune erreur dans les analyses.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. 0,500 ont fourni 0,322 acide carbonique et 0,050 d'eau.
II. 0,300 ont donné 0,192 acide carbonique et 0,034 d'eau.
III. 0,463 ont fourni 0,297 acide carbonique et 0,046 d'eau.

Dans cette analyse, craignant que le produit ne renfermât de l'acide sulfurique, on avait forcé les gaz à passer dans un tube qui renfermait du peroxyde de plomb et du borax calciné. Mais cette précaution n'a rien changé aux résultats.

0,186 du même produit ont fourni 0,514 de chlorure d'argent fondu.

Il était inutile de multiplier davantage ces analyses qui s'accordent fort bien avec celles de M. Liebig, à cela près d'une légère différence de 0,5 pour le chlore.

Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone . . .	17,82	17,70	17,75
Hydrogène . .	1,11	1,20	1,10
Chlore	»	»	67,74
Oxygène . . .	»	»	13,41
			100,00

Une formule assez simple, $C^3\,H\,O\,Ch^2$, semblerait se rapporter à cette analyse, mais elle donnerait 17,2 de carbone et 66,7 de chlore, nombres qui sont décidément trop faibles. La dernière des analyses qui se trouvent énoncées plus haut a eu précisément pour objet de vérifier les résultats relativement à cette formule. On voit qu'ils ont donné des nombres identiques avec ceux qui provenaient des expériences précédentes. La formule brute qui se rapporte à la moyenne des analyses est assez compliquée ; elle est représentée par $C^{24}\,H^8\,Ch^{16}\,O^7$, qui donne, en effet :

C^{24} . . .	918,24	17,62
H^8 . . .	50,00	0,96
Ch^{16} . .	3541,12	67,98
O^7 . . .	700,00	13,44
	5209,36	100,00

En comparant cette formule avec celle du chloral, on voit qu'elle se représente par trois atomes de chloral qui auraient perdu deux atomes de chlore et gagné un atome d'eau.

Si nous revenons maintenant sur l'ensemble des résultats qui précèdent, nous voyons qu'il est facile de représenter non seulement toutes les réactions qui s'y trouvent examinées, mais encore beaucoup d'autres qui, au premier abord, n'en paraissent pas rapprochées.

Quand on soumet l'alcool à l'action du chlore, en épuisant l'action de ce gaz, on voit que l'alcool conserve son carbone intact, son oxygène tout entier, et qu'il perd dix atomes d'hydrogène sur douze, en gagnant six atomes de chlore. La réaction exige :

$$4 \text{ volumes alcool} = \begin{cases} 4 \text{ vol. hydrog. carb.} = C^8\,H^8 \\ 4 \text{ vol. vapeur d'eau} = H^4\,O^2, \end{cases}$$

et elle fournit :

$$\begin{array}{l} 2 \text{ vol. d'acide hydrochlorique} = C^{10}\,H^{10} \\ 4 \text{ vol. de chloral. . . . .} = C^8\,O^2\,H^2\,Ch^6. \end{array}$$

Ainsi, en définitive, chaque volume d'alcool donne un volume de chloral.

En étudiant attentivement ces résultats, on voit en outre que les dix volumes d'hydrogène, enlevés à l'alcool, ont été remplacés par six volumes de chlore seulement. Or, je savais, par des expériences relatives à l'action du chlore sur l'essence de térébenthine, que chaque volume d'hydrogène enlevé était

remplacé par un volume égal de chlore; ce qui s'accorde du reste avec le résultat obtenu par M. Gay-Lussac, en traitant la cire par le chlore. Je devais donc m'attendre que les dix volumes d'hydrogène perdus par l'alcool y seraient remplacés par dix volumes de chlore, ce qui n'a pas eu lieu.

La cause de cette différence est facile à saisir. L'alcool peut être représenté par de l'eau et de l'hydrogène carboné, et dès que l'on admet que le chlore agit sur l'hydrogène de l'eau tout autrement que sur l'hydrogène de l'hydrogène carboné, on tient la clef de l'anomalie apparente que l'on vient de signaler.

On admettra donc que le chlore et l'alcool représentent ici de l'hydrogène carboné, de l'eau et du chlore. Ces corps mis en présence, le chlore déterminerait la décomposition de l'eau, s'emparerait de l'hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique, et laisserait à l'hydrogène carboné la faculté de s'unir à l'oxygène de l'eau. On aurait ainsi :

$$C^8\,H^{12}\,O^2 + Ch^4 = C^8\,H^8\,O^2 + Ch^4\,H^4.$$

Mais la formule $C^8\,H^8\,O^2$, n'étant autre chose que celle de l'éther acétique, on fut conduit à vérifier si en effet la production de cet éther pouvait avoir lieu sous ces conditions.

Dans un flacon renfermant trois litres de chlore sec, on a versé six grammes d'alcool, ce qui correspond à peu près aux proportions indiquées par la formule. Le flacon s'est échauffé fortement, le chlore a disparu en peu de temps, et la liqueur versée dans une cornue avec un excès de craie, s'est séparée en deux couches dès la première impression de la chaleur. L'une d'elles, légère, très-fluide et éthérée, s'est

distillée entièrement au bain-marie. Elle était parfaitement neutre et possédait, au plus haut degré, les caractères de l'éther acétique.

En mettant dans l'alcool de la chaux par portions, à mesure que le courant de chlore la fait disparaître, on peut graduer l'action à volonté. On obtient ainsi de l'éther acétique en quantités plus grandes que par le moyen précédent.

Enfin, quand on prépare l'éther chlorique, et qu'on a séparé celui-ci de la liqueur qui le surnage, il suffit de saturer cette liqueur par la craie, et de la distiller au bain-marie, pour y reconnaître la présence de l'éther acétique. Plusieurs chimistes en ont déjà signalé la présence dans ce dernier produit.

Mais il me paraît probable que l'éther acétique premier produit de l'action du chlore sur l'alcool, disparaît à mesure que l'éther chlorique prend naissance. En effet, si l'on prend de l'alcool traité par le chlore jusqu'à ce que l'éther commence à se manifester, on en retire beaucoup d'éther acétique; si on prend au contraire de l'alcool traité par le chlore jusqu'à ce que l'éther chlorique cesse de se produire, on n'y trouve plus que des traces d'éther acétique, appréciables seulement à l'odeur, mais qu'on ne peut séparer ni par l'eau, ni par la dissolution de chlorure de calcium.

Ceci posé, on voit que sous l'influence de la première réaction du chlore, il peut se produire d'abord avec quatre volumes d'alcool, 2 volumes d'éther acétique; l'alcool perdant quatre volumes d'hydrogène, et produisant huit volumes d'acide hydrochlorique, sans que le chlore s'unisse aux autres éléments de l'alcool. On ne veut pas dire que la portion d'alcool, qui se change en chloral, passe par l'état d'éther

acétique; il est peu présumable que cette transition ait lieu; on veut montrer seulement que l'hydrogène de l'eau disparaît sans être remplacé par le chlore.

Quoi qu'il en soit, à partir de ce point, qui marque la limite à laquelle toute l'eau de l'alcool a disparu, l'action du chlore rentre dans la règle indiquée plus haut. Il nous reste, en effet, un premier résidu, $C^8 H^8 O^2$, qui en perdant H^6, gagne précisément Ch^6, pour constituer les quatre volumes de chloral.

Ainsi, en divisant la réaction en ces deux époques, on aurait les rapports suivants :

$$C^8 H^8 + H^4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4$$
$$C^8 H^8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H^6,$$

rapports qui sont précisément tels que les eût indiqués la théorie, qui consiste à regarder l'alcool comme étant formé de volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène carboné.

Quand on examine de tels faits avec attention, il reste peu de doutes dans l'esprit sur la véritable nature de l'alcool.

Ainsi, le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps, en le remplaçant atome pour atome. Cette loi de la nature, cette loi ou théorie des substitutions, m'a paru digne d'un nom particulier. Je propose de l'appeler *métalepsie,* de μετάληψις, qui exprime assez bien que le corps sur lequel on agit, a pris un élément à la place d'un autre, du chlore à la place de l'hydrogène, par exemple.

Ainsi, le chloral se forme par substitution ou par *métalepsie;* c'est un des produits *métaleptiques* de l'alcool.

Ainsi, encore, comme on va le voir, l'éther acétique, l'acide

acétique, l'acide formique, sont des produits métaleptiques de l'alcool.

Si l'on part de l'alcool, on peut donc, en déplaçant et remplaçant par la pensée certains de ses éléments, donner naissance à un grand nombre de composés plus ou moins faciles à produire, et l'on obtiendra ainsi le *groupe métaleptique* de l'alcool, où l'on verra figurer des corps très-variés, et entre lesquels se décèlent des relations souvent inattendues.

La règle relative à l'action du chlore, qui découle des expériences précédentes, s'appliquera certainement à tous les corps capables de réagir, comme déshydrogénants, et loin de se borner à l'alcool, elle pourra s'étendre à tous les corps de la chimie organique. Je l'ai essayée dans le but de me rendre compte de quelques-unes des réactions les plus nettes de la chimie organique, et on va voir, dans les exemples suivants, qu'elle s'est constamment appliquée sans difficulté.

1° Il est constant aujourd'hui que l'alcool se convertit en acide acétique par une simple absorption d'oxygène avec formation d'eau. A défaut d'expériences directes décisives, les analyses de l'alcool et de l'acide acétique étant mises en regard, il ne peut rester le moindre doute à ce sujet; mais en vertu de quelle loi cette réaction s'effectue-t-elle? voilà ce que personne n'a su encore expliquer, et ce que je vais essayer d'éclaircir.

Il est clair qu'en agissant sur l'alcool, l'oxygène ne peut produire aucun effet sur l'eau qu'il renferme, et que, s'il agit sur l'hydrogène carboné, il doit à chaque atome d'hydrogène

qu'il fait disparaître, le remplacer par un demi-atome d'oxygène. C'est, en effet, ce qui se passe dans l'acétification. En faisant agir l'oxygène sur l'hydrogène carboné, de manière à lui enlever 4 volumes d'hydrogène, ils doivent être remplacés par 2 volumes d'oxygène, et, ceci admis, l'alcool se trouve converti en acide acétique.

On a, en effet,

$$C^8H^8 + O^4 = H^4O^2 + C^8H^4O^2$$

$$\begin{array}{ll} H^4O^2 & H^4O^2 \\ \hline C^8H^{12}O^2 \text{ alcool.} & C^8H^8O^4 \text{ acide acét. hydr.} \end{array}$$

Cette explication me paraît vraie; c'est d'ailleurs la première fois que l'on tente d'exprimer d'une manière rationnelle le changement si facile de l'alcool en acide acétique ; mais on ne manquera pas maintenant de trouver quelque variante à cette théorie.

2° En partant du point de vue que je viens d'exposer, on voit que si l'on enlève à l'hydrogène carboné la totalité de son hydrogène, il ne faudra pas moins de 4 atomes d'oxygène pour le remplacer. L'alcool, ainsi modifié, se trouverait converti en acide formique. On aurait donc pu, cette théorie étant bien comprise, prévoir avec certitude que sous une influence oxydante plus énergique que celle de l'air, l'alcool se convertirait en acide formique. C'est précisément ce que M. Dœbereiner a réalisé depuis longtemps, en soumettant à la distillation un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'alcool affaibli.

On exprime aisément les résultats obtenus de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} C^8H^8 + O^8 = H^8O^4 + C^8O^4 & \\ \underline{H^4O^2} & \underline{H^4O^2} \\ C^8H^{12}O^2 \text{ alcool} & C^8H^4O^6 \text{ acide formique.} \end{array}$$

L'on voit ici plus nettement que dans la production de l'acide acétique, comment l'eau de l'alcool demeure intacte, et rentre dans le nouveau composé pour compléter les éléments de l'acide.

3° La liqueur des Hollandais sur laquelle nous avons récemment publié des observations, M. Liebig et moi, serait composée, d'après mon analyse, de volumes égaux de chlore et d'hydrogène carboné, tandis que M. Liebig y admet 16 volumes de carbone, 15 volumes d'hydrogène et 8 volumes de chlore. Comme cette liqueur m'offrait une occasion de vérifier la règle que je viens d'établir, et que je désirais depuis longtemps d'ailleurs reprendre son analyse, je l'ai refaite avec soin.

J'ai préparé quelques onces de liqueur, en faisant arriver dans un ballon l'hydrogène carboné produit par un kilogramme et demi d'alcool, en même temps qu'on y dirigeait du chlore humide. On a toujours eu soin que le chlore ne fût pas en excès.

Le produit lavé à l'eau, puis lavé à l'eau de potasse, a été décanté et distillé au bain-marie sur du chlorure de calcium. Il est resté dans la cornue de l'éther chlorique, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Comme il avait pu passer un peu d'éther chlorique à la distillation, on a distillé de nouveau la matière au bain-marie, sur de la potasse en morceaux. Le résidu, légèrement bruni,

indiquait bien, en effet, que quelque peu d'éther chlorique avait été décomposé par la potasse.

On a repris la matière, et, après l'avoir agitée avec de l'acide sulfurique concentré, on l'a distillée au bain-marie avec cet acide.

Enfin, on l'a distillée sur de la baryte anhydre finement pulvérisée. Un thermomètre plongeant dans la cornue a constamment indiqué 85° c. pendant toute la durée de la distillation; le baromètre étant à 0,770.

La liqueur que j'ai analysée autrefois bouillait à 86°. Cette différence peut bien tenir au thermomètre. La liqueur analysée par M. Liebig bouillait à 82°,4; je n'ai jamais eu de liqueur bouillant aussi bas.

Celle que j'avais obtenue, par ce dernier traitement sur la baryte, m'a donné les résultats suivants à l'analyse :

0,589 matière ont produit 0,219 eau, et 0,528 acide carbonique; ce qui fait :

Carbone	24,80
Hydrogène	4,13
Chlore	71,07
	100,00

D'après la formule généralement admise, et que mes anciennes expériences confirmaient, on aurait :

C^4	76,52	24,65
H^4	12,50	4,03
Ch . . .	221,32	71,32
	310,34	100,00

On voit que ma nouvelle analyse s'accorde aussi bien avec le calcul, qu'une analyse quelconque puisse le faire.

Je ne puis m'expliquer les différences qui existent entre ce résultat et celui de M. Liebig. Peut-être la liqueur des Hollandais est-elle quelquefois accompagnée d'une autre substance; mais la constance du point d'ébullition de la mienne pendant toute la durée de sa distillation me porte à croire qu'elle ne renfermait rien d'étranger.

En attendant, je puis admettre que la liqueur que j'ai analysée renferme le chlore et l'hydrogène bicarboné à volumes égaux, et je puis partir de là pour étudier une réaction fort nette qui rentre dans la règle que je viens d'établir. On sait que le chlore, en agissant sur elle à la lumière solaire, produit un chlorure de carbone, absolument exempt d'hydrogène. Il doit donc se former quatre volumes d'acide hydrochlorique, tandis que deux volumes de chlore rentreront dans le composé produit. Ainsi, d'après la règle, il se formera un chlorure de carbone, renfermant deux volumes de carbone et trois volumes de chlore. Or, c'est là précisément le chlorure que M. Faraday a obtenu.

4° Les chimistes savent que l'acide hydrocyanique, en passant à l'état d'acide chlorocyanique, perd un volume d'hydrogène et gagne précisément un volume de chlore.

Il n'est pas facile de multiplier ces exemples, même en se mettant en dehors de l'alcool, en sorte que, pour montrer que cette loi mérite quelque confiance, je crois devoir l'appuyer des faits suivants, qui sont bien constatés.

5° L'huile d'amandes amères, débarrassée d'acide hydrocyanique, se change à l'air en acide benzoïque. Elle perd dans

ce cas deux volumes d'hydrogène et en gagne précisément un d'oxygène, comme l'indique la règle précédente.

Le même corps, traité par le chlore, perd deux volumes d'hydrogène et gagne précisément deux volumes de chlore, comme on aurait pu le prévoir.

Il n'est donc pas trop hasardé d'établir en principe que lorsqu'une substance organique hydrogénée est soumise à l'action d'un corps déshydrogénant, elle s'approprie par métalepsie une portion de ce corps *équivalente* à celle de l'hydrogène qu'elle perd ; bien entendu que, si le produit métaleptique formé ainsi peut s'unir ensuite à la matière réagissante, la combinaison pourra s'effectuer et masquera les véritables caractères de la réaction; mais, une fois prévenu, il sera facile de démêler les produits primitifs des produits consécutifs.

Les chimistes auront de si fréquentes occasions de soumettre cette règle à l'épreuve de l'expérience, que l'on peut espérer qu'en peu de temps on saura jusqu'à quel point elle mérite d'être généralisée.

6° Je signalerai encore un fait remarquable, en ce que l'explication que j'en donne peut servir, jusqu'à un certain point du moins, à corroborer les résultats observés par un grand nombre de chimistes, et que M. Berzélius se refuse à admettre.

Il s'agit de la composition du sucre. L'illustre chimiste suédois y admet plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour constituer de l'eau avec son oxygène. MM. Gay-Lussac et Thénard, Prout, moi-même, et tous les chimistes qui ont essayé son analyse, n'y trouvent pas d'hydrogène en excès, ce qui est d'accord avec la formule rationnelle du sucre que nous avons donnée, d'après l'action connue du ferment. Nous considé-

rons le sucre comme un corps isomérique avec l'éther carbonique.

Eh bien, l'on sait depuis longtemps que le sucre oxydé par l'acide nitrique se convertit en acide oxalique; et si ma règle est juste, il doit en être ainsi d'après notre formule; car le sucre contient 12 atomes de charbon, 5 d'oxygène et 10 d'hydrogène. Si sur ces 10 atomes d'hydrogène 2 sont à l'état d'eau, ils doivent disparaître sans remplacement; les 8 autres sont remplacés par 4 atomes d'oxygène, qui, réunis aux 5 atomes d'oxygène que le sucre renferme et à tout son carbone, donnent $C^{12} O^9$; c'est-à-dire, 3 atomes d'acide oxalique.

Si le sucre ne contenait pas un atome d'eau combinée, la règle que je pose aujourd'hui ne lui serait pas applicable.

7° Quand on met l'acide formique en contact, à chaud, avec les oxydes ou les sels d'argent et de mercure, il se convertit en acide carbonique. Or, dans $C^4 H^2 O^3$, on ne peut éliminer H^2, sans le remplacer par O, ce qui donne $C^4 O^4$.

8° L'acide oxalique, traité par l'acide nitrique bouillant, se convertit en acide carbonique, et l'on voit, en effet, que $C^4 O^3$, $H^2 O$ renfermant l'hydrogène à l'état d'eau, celui-ci doit disparaître sans remplacement, ce qui laisse $C^4 O^4$.

Tous ces faits nouveaux ou déjà connus se rattachent si étroitement à la théorie professée dans notre mémoire sur les éthers, que j'ai lieu de penser qu'elle sera désormais considérée comme un guide qui mérite quelque confiance. Du reste, j'ai encore à éclaircir divers points que je regarde comme douteux, je le ferai aussi promptement que mes occupations pourront le permettre, et j'aurai l'honneur de communiquer à l'Académie mes résultats quels qu'ils soient. On sent bien que, puisque

notre théorie est encore debout, malgré tant de recherches nouvelles, elle pourrait succomber devant des faits qui ne nous étaient pas connus, sans qu'il y eût aucun reproche à nous faire. Cette théorie aurait fait son temps, comme bien d'autres, et elle aurait néanmoins rendu à la science un grand service en imprimant à la chimie organique un mouvement qui ne peut être contesté.

MÉMOIRE

SUR

UN NOUVEL ALCOOL,

ET SUR

LES DIVERS COMPOSÉS ÉTHÉRÉS QUI EN PROVIENNENT.

Par MM. J. DUMAS et E. PÉLIGOT.

Lu à l'Académie des Sciences, les 27 octobre et 3 novembre 1834.

Les produits nombreux et remarquables, qui se forment par la distillation du bois, ont été soumis à un examen attentif dans ces derniers temps, par divers chimistes. Nous venons appeler, à notre tour, l'attention sur une matière qui se forme dans cette opération, et que l'on a successivement désignée sous les noms d'éther pyroligneux, *d'esprit de bois et d'esprit pyroxilique.* C'est à ce corps que nous avons reconnu tous les caractères d'un véritable alcool, isomorphe avec l'alcool ordinaire.

L'esprit de bois se trouve en dissolution dans la partie aqueuse des produits de la distillation du bois. Celle-ci étant décantée, pour la séparer du goudron non dissous, on la soumet à la distillation dans les fabriques, afin d'en extraire,

au moins en partie, le goudron qu'elle tient en dissolution. C'est dans les premiers produits que donne cette distillation, qu'il faut chercher l'esprit de bois.

On recueille donc les dix premiers litres provenant de chaque hectolitre de liqueur mise en distillation, et on soumet ce produit brut à des rectifications répétées, comme s'il s'agissait de concentrer de l'eau-de-vie. Pour abréger, on peut, dès la première de ces rectifications, mettre dans l'alambic de la chaux vive, qui retient l'eau, sans altérer l'esprit de bois. Dans tous les cas, on ne parvient à une purification absolue de l'esprit de bois, qu'en faisant usage de ce réactif.

Le produit brut, tel qu'on peut se le procurer dans les fabriques de vinaigre de bois, sans déranger en rien la marche du travail, renferme de l'huile volatile, de l'acétate d'ammoniaque et une matière qui se colore en brun, à l'air, avec une grande facilité. Toutes ces matières disparaissent par des rectifications convenables sur la chaux vive. On est surpris, quand on fait la première, de la grande quantité d'ammoniaque qui se dégage au moment de l'addition de la chaux.

L'esprit de bois est pur, quand il ne se colore point à l'air, qu'il se mêle à l'eau en toutes proportions sans la troubler, qu'il ne forme pas dans le proto-nitrate de mercure un précipité noir, et quand il est d'ailleurs sans action sur les papiers réactifs. Lorsqu'il offre ces caractères, il ne peut renfermer que de l'eau, dont la chaux vive le débarrasse.

Comme le point d'ébullition de l'esprit de bois est très-bas, toutes les rectifications se font aisément au bain-marie; et, par cette raison même, il est facile de concevoir que par de simples distillations, on peut arriver à le débarrasser de la

presque totalité des substances qui l'accompagnent. Il conserve seulement un peu d'eau, que l'on n'en retire bien qu'au moyen de la chaux vive.

Pour compléter ces renseignements généraux, nous donnerons ici les détails d'un traitement que la complaisance de M. Lemire nous a permis d'exécuter dans son usine de Choisy-le-Roi.

On a distillé à feu nu quatre hectolitres d'acide brut, bien décanté. On a recueilli environ trente litres des premiers produits condensés. Cette liqueur était très-acide et marquait 0° à l'aréomètre. Elle était jaunâtre, un peu trouble, et ne présentait pas d'huile libre.

Mêlée de chaux éteinte, elle a donné un grand dégagement d'ammoniaque; on l'a distillée au bain-marie. La liqueur obtenue a été immédiatement redistillée sur de nouvelle chaux, au bain-marie. Le produit de cette seconde rectification bouillait à 90° c., et brûlait comme de l'alcool faible. Au bout de quelques jours, cette liqueur avait laissé déposer une poussière d'un rouge brun, qu'on a séparée.

Comme le liquide renfermait beaucoup d'ammoniaque libre, on l'a saturé par l'acide sulfurique; à l'instant, il s'est déposé du goudron qui l'a troublé. On a soumis le tout à une nouvelle distillation au bain-marie, en divisant le produit définitif en deux parties d'un litre chacune à peu près. La première bouillait à 70°, et la seconde à 80°. L'une et l'autre étaient troublées par l'eau.

Deux rectifications, avec un poids de chaux vive en poudre égal à celui de la matière, fournissent alors l'esprit de bois pur.

Nous pensons (d'après cette expérience) que les produits

aqueux de la distillation du bois contiennent bien près d'un centième d'esprit, car, dans une expérience où se présentaient tant de causes de perte, nous en avons retiré environ $\frac{1}{200}$. Ce rapport ne pourra s'établir plus exactement que par des épreuves analogues à celles sur lesquelles repose l'essai des vins pour alcool, et variera sans doute avec les circonstances de la distillation.

Il est évident que l'appareil de distillation de Cellier-Blumenthal s'appliquerait, d'une manière avantageuse, à la rectification de ce corps, et qu'il rendrait peu nécessaires les divers traitements que nous venons de décrire. Toutefois, à défaut d'un appareil de cette nature, on pourra toujours, avec un alambic ordinaire, se procurer un produit pur, en suivant la marche que nous avons indiquée, ou du moins une marche analogue. La suite apprendra si l'esprit de bois mérite d'être regardé, en France, comme un produit commercial, et s'il vaut la peine de s'outiller, pour le rectifier, comme on le fait pour la distillation du vin.

Par des procédés fort bien combinés, un de nos plus habiles manufacturiers, M. Mollerat, est parvenu à récolter en grand l'esprit de bois pur et presque anhydre. C'est à sa parfaite obligeance que nous devons les matériaux sur lesquels nous avons opéré, et qui ont rendu nos recherches faciles. Nous le prions d'agréer le témoignage public de notre reconnaissance.

Nous avons été forcés par l'étendue de notre sujet de le diviser en plusieurs mémoires. Celui-ci a surtout pour objet de faire connaître les corps qui ressemblent aux combinaisons bien connues de l'alcool ordinaire, et d'établir ainsi la vraie théorie de l'esprit de bois.

Nous tracerons plus tard l'histoire des composés produits par l'esprit de bois dans les cas où l'alcool forme des combinaisons qui n'ont pas été suffisamment étudiées; et si les circonstances nous le permettent, nous nous proposons de comparer les combinaisons de l'esprit de bois et celles de l'alcool sous le point de vue de leurs propriétés physiques.

Nous allons décrire maintenant les diverses substances qui nous ont occupés, en les classant dans l'ordre qui nous paraît le plus méthodique.

Méthylène et ses hydrates.

Nous donnerons le nom de *méthylène* (1) à un radical dont il est impossible d'éviter la supposition, si on veut ramener toutes les combinaisons que nous avons à décrire, à une théorie commune. Ce radical est un hydrogène carboné, le plus simple de tous, car, par chaque volume, il renfermerait un volume de chacun de ses éléments; ce qui lui assignerait la composition suivante:

4 atomes carbone . .	153,05	ou bien	85,95
4 » hydrogène	25,00	»	14,05
1 atome méthylène .	178,05		100,00

Le méthylène, l'hydrogène bicarboné et le carbure d'hydrogène de M. Faraday seraient donc trois corps isomériques, dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant C H, le second $C^2 H^2$, le troisième $C^4 H^4$.

(1) Μέθυ, vin, et ὕλη, bois; c'est-à-dire vin ou liqueur spiritueuse du bois.

Nous n'avons pas pu dégager bien exactement le méthylène des matières qui vont nous occuper, quoique nous ayons fait à ce sujet quelques expériences sur la décomposition du chlorhydrate de méthylène par le feu, dont il sera question plus loin. Il est facile de voir que ce gaz a été entrevu par plusieurs chimistes qui ont étudié les gaz formés par la décomposition des matières organiques. Ce sera l'objet de nouvelles recherches.

Bihydrate de méthylène ou *Esprit de bois.* L'esprit de bois pur est un liquide très-fluide, incolore, d'une odeur particulière, à la fois alcoolique, aromatique et mêlée de l'odeur d'éther acétique; il brûle avec une flamme tout à fait semblable à celle de l'alcool.

Il bout à 66° 5 sous la pression de 0,761. Sa tension est très-grande; sa densité est égale à 0,798 à la température de 20° c.

Quand il est à peu près pur, il est très-difficile de le distiller, même au bain-marie, à cause des soubresauts continuels qu'on éprouve, soit que le liquide se trouve seul dans la cornue, soit qu'il y ait de la chaux vive en même temps. Les rectifications seraient donc, pour ainsi dire, impraticables, quand l'esprit de bois approche de la pureté, si on n'avait soin de mettre dans la cornue trente ou quarante grammes de mercure. Ce corps, en régularisant la distribution de la chaleur, fait disparaître tous les soubresauts; l'ébullition devient uniforme et la distillation facile.

La densité de sa vapeur a été déterminée avec les soins convenables, dans un bain d'eau bouillante. Elle est égale à 1,120; voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon plein d'air sur le ballon plein de vapeur	0gr.,069
Capacité du ballon	484 cm. cb.
Air restant	0
Température de l'air	21°.
Température de la vapeur.........	100°.
Baromètre	0,760
Poids du litre de la vapeur........	1gr.,456
Densité de sa vapeur.............	1,120

La composition de l'esprit de bois a été déterminée par les procédés connus, d'abord sur un produit qu'on regardait comme pur, et qui pesait 0,798. Pour plus de certitude, avant de répéter l'analyse, on a rectifié ce produit sur de la chaux récemment rougie. Enfin, on l'a distillé, une dernière fois, avec du mercure, dans une cornue munie d'un thermomètre, qui a marqué 66°,5, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation, sans la moindre variation. Voici les résultats de ces deux analyses :

I. 0,430 matière donnent 0,487 eau, et 0,587 acide carbonique.

II. 0,527 matière donnent 0,719 acide carbonique, et 0,585 eau.

Ces deux expériences conduisent à la composition suivante :

	I.	II.
Carbone	37,7	37,7
Hydrogène....	12,5	12,3
Oxygène	49,8	50,0
	100,0	100,0

D'où l'on tire la formule brute $C^4 H^8 O^2$, qui donne :

4 atomes carbone . .	153,05	ou bien	37,97
8 atomes hydrogène .	50,00		12,40
2 atomes oxygène . .	200,00		49,63
	403,05		100,00

La densité de la vapeur de l'esprit de bois s'accorde avec cette formule, ainsi qu'on le voit dans le calcul suivant :

4 volumes vapeur de carbone .	1,6864
8 volumes hydrogène	0,5504
2 volumes oxygène.	2,2052
	4,4420

$$\frac{4,4420}{4} = 1,1105$$

Ainsi, chaque volume d'esprit de bois renferme un volume de carbone, deux volumes d'hydrogène et un demi volume d'oxygène.

En représentant l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène, il renfermerait un volume de vapeur d'eau et un volume de méthylène, condensés en un seul; ou bien

1 atome méthylène	178,05	ou bien	44,17
2 atomes eau	225,00		55,83
	403,05		100,00

L'esprit de bois se conserve, sans altération, au contact de l'air, dans un flacon mal bouché, par exemple; mais quand on met en présence l'esprit de bois en vapeur, l'air et le platine très-divisé qu'on appelle *noir de platine,* il se développe beaucoup de chaleur, et il se produit de l'acide for-

mique. On sait que l'alcool, soumis à la même action, produirait de l'acide acétique.

Pour faire cette expérience avec facilité, il faut placer une cloche ouverte par le haut sur une large assiette contenant de l'eau distillée. On distribue dans quelques capsules quinze ou vingt grammes de noir de platine; on met de l'esprit de bois dans un verre à pied, et on place le tout sous la cloche. Bientôt la vapeur d'esprit de bois se répand dans la cloche, et la réaction s'opère à mesure que le mélange de vapeur et d'air arrive au contact du noir de platine; des vapeurs abondantes viennent se condenser sur les parois de la cloche, et ruissellent dans l'assiette, dont l'eau acquiert la réaction acide.

Mais il est facile de se convaincre que l'esprit de bois résiste mieux que l'alcool à cette oxydation. En ayant soin de renouveler l'esprit de bois, à mesure du besoin, on parvient pourtant, au bout de quelques jours, à se procurer une liqueur acide, assez riche pour qu'il soit facile d'y reconnaître la présence de l'acide formique.

Il est bien établi maintenant que l'alcool se convertit en acide acétique dans cette circonstance, en vertu d'une formation d'eau aux dépens de son hydrogène, et de la fixation d'une quantité d'oxygène équivalente à celle de l'hydrogène qu'il a perdu. La même théorie rend compte de la conversion de l'esprit de bois en acide formique.

En effet, si l'esprit de bois perd la moitié de son hydrogène dans cette réaction, l'oxygène qui doit le remplacer se trouve capable de convertir le bihydrate de méthylène en acide formique hydraté, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^4 H^8 O^2 + O^4 = C^4 H^4 O^4 + H^4 O^2.$$

Ainsi, l'esprit de bois perd quatre volumes d'hydrogène et gagne deux volumes d'oxygène, ce qui est conforme à la théorie des substitutions récemment établie par l'un de nous.

Si, au lieu d'exposer l'esprit de bois à l'action lente de l'air et du noir de platine, on le verse sur du noir de platine, goutte à goutte, celui-ci devient tout de suite incandescent, comme si l'on agissait avec de l'alcool ordinaire. En ce cas, l'esprit de bois brûle et produit de l'acide carbonique en grande quantité. Le noir de platine n'est plus ici qu'un agent propre à enflammer le corps, et les produits ressemblent à ceux que donnerait l'esprit de bois enflammé au contact de l'air, par un moyen quelconque.

Le chlore agit moins vivement sur l'esprit de bois que sur l'alcool. Ainsi, quand on verse de l'esprit de bois dans un flacon de chlore sec, il ne se dégage pas de chaleur, ou à peine, et l'action ne s'opère qu'avec lenteur, même sous l'influence solaire.

Si on fait agir le chlore sur l'esprit de bois, à l'ombre, mais en chauffant légèrement le liquide, l'action est encore difficile et lente. Il faut distiller nombre de fois la matière dans le courant de chlore, pour que la production d'acide hydrochlorique cesse d'avoir lieu.

Cette action du chlore peut donner naissance à deux liquides très-différents par leur volatilité. Celui qui est le moins volatil se combine avec l'ammoniaque, et forme un corps cristallisable. Quoique nous ayons fait l'analyse de ces deux liquides, qui renferment beaucoup de chlore, le désir que nous avons de les comparer aux combinaisons correspondantes de l'alcool, qui n'ont point été analysées, nous engage à remettre leur histoire détaillée au mémoire suivant.

Nous voulons seulement établir ici que l'action du chlore sur l'esprit de bois ressemble à celle du chlore sur l'alcool, mais qu'elle est moins intense et plus lente.

Quand on distille une dissolution de chlorure de chaux avec de l'esprit de bois, on obtient du chloroforme ordinaire. L'expérience est aussi facile qu'avec l'alcool ou l'acétone. On dissout 500 gram. de chlorure de chaux, de bonne qualité, dans l'eau; on décante la liqueur avec soin, et on l'introduit dans une cornue avec 30 gr. d'esprit de bois. On chauffe; bientôt la réaction s'opère, et l'on obtient dans le récipient une liqueur oléagineuse, qui est le chloroforme impur. On la sépare par décantation de l'eau qui la surnage, et après l'avoir agitée quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré, on la rectifie sur la baryte caustique, en poudre fine.

Ainsi préparé, le chloroforme d'esprit de bois a donné à l'analyse les mêmes résultats que le chloroforme de l'alcool ou de l'acétone.

0,531 matière produisent 0,046 eau et 0,194 acide carbonique, c'est-à-dire, en centièmes :

Carbone	10,1
Hydrogène	0,9
Chlore	89,0
	100,0

Ce qui s'accorde avec l'analyse du chloroforme, publiée récemment par l'un de nous.

Les acides exercent sur l'esprit de bois une action tout à fait spéciale qui sera examinée en détail dans les articles suivants. Contentons-nous d'observer ici que les acides oxygé-

nants, tels que l'acide nitrique, exercent sur l'esprit de bois une action très-faible, comparativement à celle qu'ils produisent sur l'alcool. On peut distiller ensemble un mélange d'acide nitrique du commerce et d'esprit de bois, sans qu'il y ait d'action, si ce n'est à la fin de la distillation. L'acide nitrique pur exerce une action très-vive sur ce corps à l'aide de la chaleur. Il se forme une grande quantité de vapeurs nitreuses et beaucoup d'acide formique.

L'esprit de bois dissout la potasse et la soude. Ces dissolutions se comportent comme celles que fournit l'alcool; elles se colorent à l'air.

La baryte exerce une action spéciale sur l'esprit de bois. Au plus haut degré de concentration, ce produit s'échauffe toujours beaucoup quand on le met en contact avec la baryte. Il dissout cette substance, et reste combiné avec elle, atome à atome, formant ainsi un produit cristallin que l'on peut obtenir dans le vide. Si l'on sature à chaud, l'esprit de bois pur, de baryte anhydre, la combinaison s'en sépare en aiguilles soyeuses par le refroidissement.

Quand on met en présence des dissolutions de potasse dans l'esprit de bois et du sulfure de carbone, il se forme un produit semblable ou analogue à celui que M. Zeise a décrit sous le nom d'hydroxanthate de potasse. Mais comme ces matières sont peu connues, nous avons remis leur étude à une autre occasion.

L'esprit de bois agit sur les sels comme dissolvant, à peu près à la manière de l'alcool. Il précipite les sulfates de leurs dissolutions aqueuses.

L'esprit de bois dissout parfaitement les résines; et

comme il est plus volatil que l'alcool, son emploi dans la fabrication des vernis est tout à fait convenable. Nous ne doutons pas qu'il ne soit un jour substitué à l'alcool dans cette application industrielle, partout où le prix de l'alcool est un peu élevé.

Comme dissolvant, l'esprit de bois est moins apte que l'alcool à dissoudre les corps qui exigent des dissolvants très-hydrogénés ; mais il est plus propre que lui à dissoudre des substances riches en oxygène. Il nous semble, en un mot, qu'en disant eau, esprit de bois, alcool, éther, nous donnons une idée précise du rang et de la tendance de chacun de ces corps comme dissolvant. On voit que l'esprit de bois interviendra avec profit dans l'analyse des corps organisés.

Hydrate de méthylène. Quand on distille un mélange d'une partie d'esprit de bois avec quatre parties d'acide sulfurique concentré, il se passe des phénomènes parfaitement semblables à ceux que présente la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré. Le mélange brunit un peu et finit par noircir, mais il ne se boursoufle pas aussi facilement que les mélanges produits par l'alcool ordinaire.

Dès les premiers instants de l'ébullition, jusqu'à la fin de la réaction, il se dégage des gaz en abondance. On découvre facilement la présence de l'acide carbonique et celle de l'acide sulfureux, dans le produit gazeux. Pour se débarrasser de ces deux corps, il faut mettre les gaz en contact, pendant vingt-quatre heures, avec des fragments de potasse caustique. Au bout de ce temps, il reste un gaz qui n'est point acide, qui se dissout entièrement dans l'eau, qui possède une odeur éthérée, et qui brûle avec une flamme semblable à celle de l'alcool. Ce gaz, que nous appelons *hydrate de méthylène*,

est à l'esprit de bois ce que l'éther ordinaire est à l'alcool, c'est-à-dire, que le bihydrate de méthylène a perdu la moitié de son eau pour constituer l'hydrate gazeux, tout comme l'alcool a perdu la moitié de son eau pour former l'éther ordinaire.

On a fait l'analyse de ce gaz, au moyen de l'eudiomètre à mercure, et on a toujours obtenu pour chaque volume de gaz brûlé deux volumes d'acide carbonique ; il disparaissait en même temps trois volumes de gaz oxygène. Ainsi, l'hydrate de méthylène se comporte comme l'hydrogène bicarboné ordinaire, en pareille circonstance. Voici les résultats de deux analyses :

Hydrate de méthylène.......	23 mesures	21,5
Oxygène....................	97	85,0
Résidu après détonation......	73	63,0
Résidu après l'act. de la potasse.	26	19,0
D'où, acide carbonique......	47	44
Hydrogène..................	48	44
Pour hydrate de méthylène...	23	21,5

Chaque volume d'hydrate de méthylène, renfermant deux volumes de carbone et deux volumes d'hydrogène, il restait à déterminer la proportion de l'eau qui pouvait s'y rencontrer en combinaison ; c'est ce que l'on a fait en prenant la densité du gaz.

En cherchant à la déterminer, on s'est aperçu qu'il se produisait, à une certaine époque de la préparation du gaz, des gouttes oléagineuses, dont la présence expliquait l'odeur particulière et alliacée que le gaz offrait en certains cas. Cette

circonstance, qui fut expliquée plus tard par la formation d'un éther huileux renfermant de l'acide sulfurique, peut expliquer l'excès de densité que le gaz offre quelquefois, et la nécessité où l'on est d'examiner chaque éprouvette à part, en rejetant celles où l'odeur éthérée n'est pas pure.

Dans la première expérience, on avait trouvé les nombres suivants :

Poids du ballon vide...............	A
Poids du ballon plein d'air sec......	A + 1,040
Poids du ballon plein de gaz éthéré..	A + 1,703
Densité........................	1,637

Dans l'expérience suivante, on prit les plus grandes précautions pour éviter la présence du produit accidentel dont nous avons parlé. Voici les nombres obtenus :

Poids du ballon vide...............	A
Poids du ballon plein d'air sec......	A + 1,040
Poids du ballon plein de gaz éthéré.	A + 1,682
Densité........................	1,617

Enfin, dans une troisième épreuve, le gaz étant préparé avec le même soin, on a obtenu :

Poids du ballon vide...............	A
Poids du ballon plein d'air sec......	A + 1,039
Poids du ballon plein de gaz éthéré.	A + 1,682
Densité........................	1,617

Dans ces expériences, on n'a tenu aucun compte de l'effet absorbant très-léger du mastic du ballon sur le gaz. On a seulement cherché à le diminuer, autant que possible, en procédant avec rapidité. Cet effet tend à augmenter la densité.

En réunissant les données qui précèdent, on voit que l'hydrate de méthylène renferme par chaque volume, d'après l'analyse eudiométrique.

2 vol. carbone.........	0,8432
2 vol. hydrogène.......	0,1376
	0,9808

Retranchant ce nombre de la densité du gaz, il restera le poids de l'eau qui entre dans sa composition; on a ainsi :

1 vol. hydrate de méthylène.	1,6170
Carbone et hydrogène.....	0,9808
Eau.....................	0,6362

Mais on sait qu'un volume de vapeur d'eau pèse 0,620. On ne fera donc pas difficulté d'admettre que l'hydrate de méthylène est réellement formé de :

2 vol. carbone..........	0,8432
2 vol. hydrogène......	0,1376
1 vol. vap. d'eau.......	0,6200
	1,6008

Nous ne nous arrêterons pas à discuter la petite erreur qui se remarque dans la détermination de la densité du gaz; elle est d'un ordre négligeable. D'ailleurs, l'analyse de ce corps s'est vérifiée de tant de façons, que nous n'avons pas jugé nécessaire de reprendre cette densité sur une plus grande échelle, les mesures qui précèdent permettant d'établir très-nettement la nature de l'hydrate de méthylène.

Il est facile de voir que ce corps présente l'un des plus curieux exemples d'isomérie, car il possède exactement la même composition que l'alcool, et il a la même densité que la vapeur alcoolique.

Ainsi, le nombre et la condensation des atomes sont les mêmes dans ces deux corps, et il faut bien que l'arrangement de ces atomes ne soit pas le même, puisqu'on observe une si grande différence dans leurs propriétés.

La théorie que nous avons adoptée rend parfaitement compte de cette différence. En effet, l'un et l'autre de ces corps renferment un volume de vapeur aqueuse. Mais l'hydrogène et le carbone, qui forment un seul volume d'hydrogène bicarboné dans l'alcool commun, représentent deux volumes d'un autre hydrogène carboné dans le nouveau gaz, c'est-à-dire, deux volumes de méthylène.

Il est clair que l'alcool et l'hydrate de méthylène offrent aux physiciens une occasion heureuse d'étudier comparativement deux corps de même composition doués de propriétés très-différentes. Ces deux corps peuvent s'obtenir purs en grandes quantités, et sont faciles à manier pour les expériences relatives à leurs propriétés optiques ou calorifiques.

En considérant la composition de l'hydrate de méthylène sous le point de vue que nous avons adopté, il serait donc formé de :

4 at. carbone. . . .	153,05	ou bien	52,68
6 at. hydrogène . .	37,50		12,90
1 at. oxygène . . .	100,00		34,42
	290,55		100,00

1 at. méthylène. . .	178,05	ou bien	61,28
2 at. eau	112,50		38,72
	290,55		100,00

Enfin, chaque volume de ce gaz renferme deux volumes de méthylène pour un volume de vapeur aqueuse.

L'hydrate de méthylène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme pâle, comme celle de l'alcool. Refroidi à — 16°, il ne se liquéfie pas.

L'eau en dissout environ 37 fois son volume à la température de 18°; elle acquiert une odeur éthérée et une saveur poivrée.

L'alcool en dissout bien plus; il en est de même de l'esprit de bois.

L'acide sulfurique en dissout une grande quantité, qu'il abandonne quand on l'étend d'eau.

Action des hydracides sur l'esprit de bois.

Quand on fait réagir le bihydrate de méthylène sur les hydracides, il se produit des composés nouveaux parfaitement analogues aux éthers hydrochlorique, hydriodique, etc. Dans ces composés, selon la manière de voir que nous avons adoptée, il entre toujours un volume d'acide pour un volume de méthylène. De sorte que l'eau qui constitue le bihydrate de méthylène se sépare et devient libre pendant la réaction.

En considérant ces sortes de composés, il est facile d'apprécier la nécessité d'un radical tel que celui qu'on a admis plus haut. En effet, il ne reste plus dans ces combinaisons autre chose que du carbone et de l'hydrogène, de telle sorte que pour en concevoir la production, il faut admettre l'existence de ce radical ou celle de quelque autre hydrogène car-

boné analogue. Nous discuterons plus loin les motifs qui nous ont conduits à donner la préférence à l'hypothèse que nous avons exposée plus haut, et que le besoin de classer les faits dans un ordre commode et clair, nous eût conduits à choisir, quand bien même elle n'aurait pas dirigé dès le principe tous nos essais avec une certitude qui ne s'est jamais démentie.

Chlorhydrate de méthylène. Le chlorhydrate de méthylène correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool, mais ne se prépare pas tout à fait de la même manière. Le procédé le plus commode pour l'obtenir, consiste à chauffer un mélange de deux parties de sel marin, une partie d'esprit de bois et trois parties d'acide sulfurique concentré. A l'aide d'une chaleur douce, on obtient un gaz qui peut se recueillir sur l'eau et qui n'est autre chose que le chlorhydrate de méthylène pur. L'eau retient les vapeurs des divers produits accidentels qui pourraient se dégager, et qui seraient de l'esprit de bois, de l'hydrate de méthylène, de l'acide sulfureux, etc.

Lorsque nous avons essayé de condenser ce gaz, nous n'avons pas obtenu trace de produit liquide à 18° au-dessous de 0°. Il est probable qu'à une température un peu plus basse, il aurait été liquéfié ; mais il résiste très-bien à celle que nous venons d'indiquer, pourvu qu'il soit pur.

Le chlorhydrate de méthylène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. Il brûle avec une flamme blanche au milieu et verte sur les bords. L'eau en dissout 2,8 fois son volume à la température de 16° et sous la pression de 0,765.

Le chlorhydrate de méthylène, soit qu'on le considère à l'état gazeux, soit qu'on le prenne en dissolution, est un corps

parfaitement neutre, sans action sur la teinture de tournesol, sans action sur le nitrate d'argent, et dont, sous ce double rapport, les propriétés se rapportent exactement à celles de l'éther hydrochlorique.

Quand on le fait détoner dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène, le chlorhydrate de méthylène se décompose entièrement en produisant de l'eau, du gaz acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et quelques traces de chlore. L'eau formée suffit pour condenser l'acide chlorhydrique mis à nu. Chaque volume de chlorhydrate de méthylène consomme un volume et demi d'oxygène, et produit un volume d'acide carbonique. Voici les données de deux analyses :

Chlorhydrate de méthylène. . . .	19,5	24
Oxygène.	72	88
Acide carbonique	20	24
Oxygène en excès	40	51
Oxygène disparu	12	13

Il y a, comme on peut voir, quelque peu d'oxygène qui disparaît en sus de celui que le méthylène exigerait; mais, comme on la dit déjà, l'acide chlorhydrique lui-même est attaqué par l'oxygène, et il se développe des traces de chlore à chaque détonation. En tenant compte de cette cause d'erreur, il paraîtra certain que le chlorhydrate de méthylène doit contenir un volume de carbone et un volume d'hydrogène par chaque volume.

Parmi les moyens qui s'offraient à nous, pour compléter cette analyse, la densité nous a paru le plus exact. Nous l'avons donc prise avec beaucoup de soin. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon vide	A
Id. du ballon plein d'air sec . . .	A + 1,027
Id. du ballon plein de gaz . . .	A + 1,778
Densité	1,731

En retranchant de cette densité celle d'un volume de carbone et celle d'un volume d'hydrogène, dont l'analyse eudiométrique indique la présence dans chaque volume de chlorhydrate de méthylène, on aurait :

	1,7310
	0,4904
Reste. . . .	1,2406

Comme la densité de l'acide chlorhydrique est égale à 1,2474, il est manifeste que le corps qui nous occupe est formé d'un volume de méthylène et d'un volume d'acide chlorhydrique condensés en un seul ; ce qui donnerait :

1 vol. méthylène	0,4904
1 vol. acide chlorhydrique	1,2474
1 vol. chlorhydrate de méthylène . . .	1,7378

On peut donc établir la composition de ce corps de la manière suivante :

4 at. carbone.	153,05	ou bien	24,17
6 at. hydrogène.	37,50		5,92
2 at. chlore	442,65		69,91
	533,20		100,00
1 at. méthylène	178,05	ou bien	28,12
1 at. acide hydrochl. .	455,15		71,88
	633,20		100,00

Le chlorhydrate de méthylène étant soumis à l'action d'une chaleur rouge, se décompose complétement. L'expérience est facile à faire, car il suffit de diriger le gaz, à mesure qu'il se forme, dans un flacon de Woulf pour le laver, puis dans un tube renfermant du chlorure de calcium pour le dessécher, enfin dans un tube incandescent où il se décompose.

Tant que le tube n'est pas rouge, la décomposition ne s'effectue pas. Lorsque la température est parvenue au rouge cerise, le chlorhydrate de méthylène se décompose en acide chlorhydrique et en un gaz carburé. Le tube de porcelaine se couvre d'une couche mince de charbon.

Il serait bien inutile de chercher des proportions entre l'acide chlorhydrique et le gaz carburé, car on sait que dans un appareil où il y a des bouchons de liége, l'acide chlorhydrique est absorbé d'une manière variable et en assez grande quantité pour changer tous les rapports.

Quand on a dépouillé le gaz de l'acide chlorhydrique par l'action de l'eau, il reste encore quelquefois un peu de chlorhydrate de méthylène qu'on n'enlève bien qu'avec une plus grande quantité d'eau. Il faut laver le gaz jusqu'à ce qu'il brûle sans produire d'acide chlorhydrique.

Ainsi purifié, le gaz carburé qui reste brûle avec une flamme jaune. Il donne à la détonation à peu près son volume d'acide carbonique, en détruisant à peu près 3/2 vol. d'oxygène. Le chlore n'agit pas sur lui à l'ombre, mais, sous l'influence des rayons solaires, les deux gaz se combinent.

Il est présumable que dans cette décomposition on parviendra à se procurer le méthylène pur, si on peut rencontrer la température convenable. Le gaz que nous avons étudié différait peu du méthylène, quoiqu'il se fût formé un dépôt charbonneux dans le tube de porcelaine.

Iodhydrate de méthylène. On l'obtient avec la plus grande facilité, en distillant une partie de phosphore, huit parties d'iode, et douze ou quinze d'esprit de bois. On dissout l'iode dans l'esprit de bois, on place la dissolution dans une cornue, et on ajoute le phosphore peu à peu. Les premiers fragments déterminent une action très-vive accompagnée de chaleur et de production d'acide iodhydrique. Dès que l'ébullition qu'ils occasionnent est calmée, on ajoute le reste du phosphore, on agite, et bientôt il faut chauffer la cornue, sans quoi l'ébullition cesserait tout à fait. On distille tant qu'il se dégage une liqueur éthérée.

Le résidu renferme de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphométhylique et du phosphore. Il est entièrement décoloré. La liqueur obtenue dans le récipient se compose d'esprit de bois et d'iodhydrate de méthylène. On en sépare ce dernier en ajoutant de l'eau qui le précipite sur-le-champ. Le poids de ce corps est à peu près égal à celui de l'iode employé. Cet iodhydrate ainsi préparé ne serait pas assez pur, il faut encore le distiller avec du chlorure de calcium et du massicot en grand excès. On fait cette distillation au bain-marie.

Cet iodhydrate pur est incolore, faiblement combustible; il ne brûle bien que dans la flamme d'une lampe, et répand alors des vapeurs violettes très-abondantes. Sa densité est égale à 2,237, à la température de 22° c. Il entre en ébullition à 40 ou 50.°

Son analyse n'offrait aucune difficulté; on l'a faite par les moyens connus.

0,905 ont donné 0,182 eau, et 0,296 acide carbonique; soit, en centièmes :

Carbone	9,0
Hydrogène.	2,2
Iode	88,8
	100,0

Cette analyse conduit précisément à la formule $C^4H^6I^2$ que la théorie des éthers indiquait d'avance. Ainsi l'iodhydrate de méthylène doit être formé de

4 at. carbone.	153,05	ou bien	8,65
6 at. hydrogène	37,50		2,12
2 at. iode	1579,50		89,23
1 at. iodhydr. de méthyl.	1770,05		100,00
1 at. méthylène	178,05	ou bien	10,06
1 at. acide iodhydrique. .	1592,00		89,94
1 at. iodhydr. de méthyl.	1770,05		100,00

La densité de la vapeur de l'iodhydrate de méthylène est également d'accord avec celle que l'analogie indiquait; l'expérience suivante donne en effet 4,883.

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	$0^{gr.}$,758
Température de l'air.	18°
Baromètre.	0,762
Capacité du ballon.	235 cm. cb.
Air restant avec la vapeur.	15 cm. cb.
Temp. de la vapeur.	100°
Poids du litre de la vapeur.	6,343
Densité de la vapeur.	4,883

En supposant, comme l'indiquent l'analyse et l'analogie, que l'iodhydrate de méthylène est formé d'un volume de méthylène et d'un volume d'acide iodhydrique condensés en un seul, on aurait :

1 vol. acide iodhydrique	4,3920
1 vol. méthylène...............	0,4904
	4,8824

Nous n'avons pas cherché à produire le bromhydrate de méthylène. Plus loin, on verra comment le sulfhydrate et le cyanhydrate de ce corps ont été obtenus.

Fluorhydrate de méthylène. On ne connaît pas encore l'éther fluorhydrique de l'alcool, et il semble même qu'il ne s'en produit point dans les circonstances bien connues, qui donnent naissance à l'éther chlorhydrique. On devait donc attacher quelque importance à se procurer le fluorhydrate de méthylène.

Après quelques tentatives infructueuses, nous avons parfaitement réussi à le produire en chauffant doucement un mélange de fluorure de potassium et de sulfate de méthylène. L'opération réussit très-bien même dans des vases de verre. Il se forme du sulfate de potasse, et l'on obtient un gaz, qui, recueilli sur l'eau, s'y dépouille de tout corps étranger, et qui constitue le fluorhydrate de méthylène.

Il est incolore, d'une odeur éthérée agréable. Il brûle avec une flamme analogue à celle de l'alcool, mais un peu plus teintée de bleu. Sa combustion développe de l'acide fluorhydrique qui répand des fumées dans l'air.

Il est peu soluble dans l'eau. 100 parties d'eau à 15°, en prennent 166 de ce gaz.

Voici son analyse eudiométrique :

	I.	II.
Fluorhydrate de méthylène........	21	34
Oxygène..........................	48	60
Résidu après la détonation...........	38	44
Résidu après l'action de la potasse....	17	9
Acide carbonique formé.............	21	35
Hydrogène brûlé....................	20	32

Ce gaz forme donc un volume d'acide carbonique égal au sien, en absorbant trois demi-volumes d'oxygène; ce qui indique qu'il renferme son propre volume de méthylène.

Pour connaître la proportion d'acide fluorhydrique, il fallait recourir nécessairement à la densité du gaz éthéré. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon vide.................	A
Id. plein d'air sec.................	A + 1,046
Id. plein de gaz éthéré.............	A + 1,241
Id. plein d'air sec.................	A + 1,045
Densité du fluorhydrate de méthylène..	1,186

D'après ces divers résultats, on peut représenter ce gaz comme étant formé de :

1 vol. méthylène................	0,4904
1 vol. acide fluorhydrique.......	0,6788
	1,1692

Ainsi, le fluorhydrate de méthylène, et le chlorhydrate de cette base, renferment, comme l'éther chlorhydrique, un volume d'acide et un volume du carbure d'hydrogène condensés en un seul.

On remarquera que la densité calculée de cet éther est obtenue en supposant que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène, sans condensation, conformément à la théorie de M. Ampère, qui se trouve parfaitement vérifiée par l'accord de l'expérience et du calcul. L'analogie du chlorhydrate et du fluorhydrate de méthylène ne peut laisser, du reste, aucun doute sur la véritable constitution de l'acide fluorhydrique gazeux.

Action des oxacides sur l'esprit de bois.

Quand on fait agir les oxacides sur l'esprit de bois, on donne naissance à deux sortes de produits : les uns, véritables sels neutres, correspondent aux éthers composés, formés par l'alcool; les autres, véritables sels acides, correspondent à l'acide sulfovinique ou à l'acide phosphovinique.

Les premiers sont parfaitement neutres, s'obtiennent plus aisément que les corps correspondants produits par l'alcool, et renferment tous un atome de méthylène, un atome d'acide et un atome d'eau. Ils sont plus volatils et plus stables que les composés alcooliques correspondants.

Pour établir exactement la théorie de ces combinaisons, il suffit d'en examiner une seule avec détail, et nous avons choisi de préférence une combinaison tout à fait neuve, le sulfate neutre de méthylène, qui n'a pas d'analogue dans la série de l'alcool, au moins dans l'état de pureté où nous l'avons obtenu. Les faits que nous avons eu l'occasion d'observer à son égard, se reproduiraient pour plusieurs des combinaisons analogues, mais le temps nous a manqué pour constater toutes ces propriétés accessoires.

Sulfate de méthylène. A l'occasion de la préparation de l'hydrate de méthylène, nous avons dit qu'il se produit une

liqueur huileuse pendant l'action de l'acide sulfurique sur l'esprit de bois. Cette liqueur reparaît dans la distillation du sulfométhylate de baryte. Nous avons cherché à nous procurer ce produit en quantités convenables pour l'analyser.

La méthode la plus simple pour l'obtenir, consiste à distiller une partie d'esprit de bois avec huit ou dix parties d'acide sulfurique concentré. Dès que l'ébullition commence, on voit arriver dans le récipient un liquide oléagineux mêlé d'une liqueur méthylique. Bientôt, la liqueur oléagineuse devient très-abondante, et quand la distillation est terminée, la quantité de ce liquide est au moins égale à la quantité d'esprit de bois employée. Ce mélange acide doit être distillé avec lenteur, mais par une ébullition soutenue. Quand on prend cette précaution, on peut pousser le feu sans crainte à la fin de la distillation ; il n'y a pas de boursouflement.

Le liquide oléagineux, séparé par décantation du liquide aqueux ou méthylique, est agité avec un peu d'eau, puis avec un peu de chlorure de calcium. On le rectifie ensuite à plusieurs reprises sur de la baryte caustique en poudre très-fine. Enfin, il est bon de le mettre dans le vide avec de l'acide sulfurique concentré et de la potasse.

Ce liquide oléagineux peut contenir des traces d'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'eau, de l'esprit de bois, et on conçoit aisément, d'après cela, à quoi chacune des purifications précédentes est destinée. Le lavage à l'eau enlève l'acide sulfurique ; le chlorure de calcium s'empare de l'eau ; la baryte est destinée à séparer l'acide sulfureux ; enfin, le vide achève, au besoin, la purification, en séparant l'esprit de bois, ou même un peu d'acide sulfureux, qui aurait échappé à la baryte.

Le produit huileux qui reste après ces divers traitements

est incolore, d'une odeur alliacée, d'une densité de 1,324 à 22° C.; il bout à 188° C., sous la pression de 0,761, sans altération.

Voici les détails de l'analyse de ce produit :

I. 0,446 d'une matière purifiée par le vide seul, ont donné 0,310 acide carbonique et 0,189 eau.

II. 0,663 d'un autre produit, distillé deux fois sur la baryte, ont donné 0,465 acide carbonique, et 0,289 eau.

Il résulte de ces diverses expériences que ce corps renferme :

	I.	II.
Carbone	19,2	19,2
Hydrogène	4,7	4,8

Ces résultats conduisent à la formule suivante, H^2O, C^4H^4, SO^3, qui représente le véritable sulfate de méthylène, c'est-à-dire le sulfate neutre de méthylène avec une proportion d'eau. Elle donnerait, en effet :

C^4	153,04	19,3
H^6	37,50	4,7
O	100,00	
SO^3	501,16	
	791,70	100,0

Ou bien, en rapportant le calcul à la formule rationnelle :

1 atome méthylène	178,05
1 atome acide sulfurique	501,16
1 atome eau	112,50
	791,71

Nous avons essayé de prendre la densité de la vapeur du sulfate de méthylène, et quoiqu'une petite portion de la matière ait formé dans le ballon des taches brunes qui indi-

quaient un peu d'altération, nous croyons que le résultat n'a pu en être influencé de manière à tromper sur la vraie condensation des éléments de ce corps. Voici, du reste, les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon de vapeur sur le ballon plein d'air.	0,414
Température de l'air	18°
Baromètre	0,762
Température de la vapeur	231°
Air restant	0
Capacité du ballon.	204 cm. cb.
Poids du litre de la vapeur	5,935
Densité	4,565

D'après la formule admise précédemment, on aurait :

$\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre	2,2285
4 volumes oxygène	4,4104
4 volumes de carbone.	1,6864
6 volumes hydrogène.	0,4128
	8,7381

En admettant qu'il en résulte deux volumes de sulfate de méthylène, on aurait donc $\frac{8,7381}{2} = 4,369$, nombre assez rapproché de celui que l'expérience donne, pour qu'il n'y ait pas d'hésitation sur la réalité de ce mode de condensation, d'autant plus remarquable, qu'il n'avait été rencontré que dans l'éther oxalique ordinaire.

Le sulfate neutre de méthylène peut non-seulement se distiller sans réaction, mais il supporte, sans se décomposer, une température de 200°, ce qui est assurément fort remarquable.

Il est décomposé lentement par l'eau froide et très-rapide-

ment par l'eau bouillante, qui le détruit sur-le-champ avec un violent dégagement de chaleur. Le sulfate disparaît tout entier, sans produire aucune nouvelle huile; il ne se forme absolument que de l'acide sulfométhylique, et du bihydrate de méthylène, qui se régénère.

Comme on l'a vu plus haut, il est absolument sans action sur la baryte caustique. La baryte hydratée, et en général les alcalis hydratés ou dissous, le décomposent, au contraire, avec la plus grande facilité. Quand on met en contact, par exemple, une dissolution de potasse caustique avec ce sulfate, il se développe sur-le-champ une grande quantité de chaleur; le sulfate disparaît tout entier, ne laissant à sa place que du sulfométhylate de potasse et de l'esprit de bois.

Ainsi, dans cette réaction, l'eau est fixée, pour produire l'esprit de bois régénéré.

Cette action si nette des alcalis dissous, ainsi que l'analyse, établissent entre le sulfate neutre de méthylène et le sulfate neutre d'hydrogène carboné de Sérullas, une différence qui pourrait surprendre si elle n'était discutée. On sait que la matière de Sérullas ne contient qu'un demi-atome d'eau; la nôtre en renferme un atome. On sait aussi que la matière de Sérullas, traitée par la potasse, donne un carbure d'hydrogène huileux; la nôtre n'en fournit point.

Ces différences sont fort grandes; mais nous sommes fondés à dire que la substance de Sérullas n'est autre chose qu'un mélange variable d'un sulfate d'hydrogène carboné analogue au nôtre, et d'un carbure d'hydrogène huileux, que Sérullas se bornait à isoler, quand il croyait le produire.

Ce point sera soumis à une discussion plus approfondie, et si nous en parlons ici, c'est seulement pour montrer comment s'écroulent, une à une, les objections élevées contre la théorie des éthers.

Le sulfate de méthylène présente des propriétés fort importantes, en ce qu'elles permettent de produire à son aide toutes les combinaisons analogues du méthylène.

Chauffé avec du sel marin fondu, il se forme du sulfate de soude et du chlorhydrate de méthylène gazeux, qui se dégage.

En le chauffant avec du cyanure de mercure ou du cyanure de potassium, on produit du sulfate de potasse ou du sulfate de mercure, et en même temps du cyanhydrate de méthylène, qui se recueille à l'état liquide;

En le distillant sur du benzoate de potasse, on obtient l'éther benzoïque;

En le chauffant avec du formiate de soude bien sec, on obtient le formiate de méthylène, qui n'avait pu se former par aucun autre moyen;

Enfin, en le mettant en contact avec les sulfures alcalins, nous avons obtenu des corps liquides analogues au mercaptan de M. Zeise, mais que leur puanteur rendra fort désagréables à étudier.

Azotate de méthylène. Le composé dont il s'agit n'est probablement autre chose, en effet, qu'une combinaison d'acide azotique, de méthylène et d'eau, dans les rapports qui se présentent soit pour le sulfate, soit pour les autres corps analogues. Dans la série de l'alcool, on ne connaît pas de combinaison correspondant à celle-ci, comme si l'azotate d'hydrogène bicarboné n'ayant pu résister aux causes qui tendent à le détruire, s'était converti en azotite. L'esprit de bois donnant toujours naissance à des combinaisons plus stables que l'alcool, l'azotate de méthylène était un composé possible. Mais de ce que l'azotate d'hydrogène bicarboné ne peut pas se produire, on devait présumer que l'azotate de

méthylène serait facile à détruire. En effet, il détone à une température peu élevée, quand il est en vapeur, et avec une violence dont nous avons été successivement victimes. On nous pardonnera donc si nous ne donnons qu'une étude incomplète de ce corps intéressant à tant de titres.

L'azotate de méthylène s'obtient difficilement par l'action directe de l'azide azotique sur l'esprit de bois. Celle-ci ne donne d'abord rien de remarquable; mais vers la fin de l'opération on obtient quelques vapeurs rouges, de l'azotate de méthylène et une certaine quantité d'acide formique. On réussit, au contraire, fort bien en traitant l'azotate de potasse par un mélange d'esprit de bois et d'acide sulfurique. L'appareil est composé d'une grande cornue tubulée, d'un récipient tubulé, qui communique avec un flacon renfermant de l'eau salée et entouré d'un mélange réfrigérant, enfin d'un tube propre à conduire les gaz dans une cheminée.

Dans la cornue, on met 50 gr. de nitre en poudre, et on y ajoute un mélange fait immédiatement de 500 gr. d'acide sulfurique et 50 gr. esprit de bois.

La réaction, favorisée par la température initiale de ce mélange, commence de suite, et s'accomplit d'elle-même, sans le secours de la chaleur. On voit peu de vapeurs rouges dans les appareils. Il se forme au contraire beaucoup d'une matière éthérée, qui se condense en partie dans le récipient et en partie dans le flacon refroidi.

Quand la réaction est terminée, on verse la liqueur du récipient dans le flacon, et l'on obtient ainsi au fond du flacon, une couche épaisse et incolore du nouvel éther. Pour le purifier, il faut le décanter, puis le distiller à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de chlorure de calcium. La distillation doit se faire dans un bain d'eau bouillante.

Le mélange indiqué plus haut fournit au moins 50 gr. de nouveau composé.

Ce produit n'est pas pur, et renferme évidemment plusieurs corps différents. En effet, quand on le distille, le point d'ébullition, d'abord à 60°, s'élève peu à peu à 66°, et s'y maintient sans variation ultérieure.

La partie qui se distille entre 60 et 63°, exhale une odeur d'acide hydrocyanique très-marquée. Nous l'avons peu étudiée, et nous ne serions pas surpris qu'elle fût essentiellement formée de formiate de méthylène.

Quant au produit qui bout à 66°, c'est le plus abondant et évidemment le plus pur. Nous le considérons provisoirement comme de l'azotate de méthylène.

Ce corps est incolore, d'une densité de 1,182 à la température de 22°. Il bout à 66, exhale une odeur faible et éthérée. Il est parfaitement neutre. Il brûle brusquement et avec une flamme jaune.

Quand on en met quelques gouttes dans un tube, et qu'on chauffe celui-ci, le liquide entre bientôt en vapeurs et détone avec force, si l'on continue à chauffer. Si la vapeur est renfermée dans une ampoule, elle détone avec violence par l'approche d'un corps en combustion; et si on opère dans un ballon d'un quart de litre, l'explosion expose à de graves accidents.

Le hasard nous a mis dans le cas d'observer ces divers phénomènes, en cherchant à prendre la densité de la vapeur de ce corps. Une ampoule, d'un demi-centimètre cubique, en détonant, a crevé un fort creuset de platine qui la renfermait. Un ballon de 200 centimètres cubes, plein de vapeur, a brisé une épaise bassine de fonte où on le chauffait au bain-marie, au moment où l'on essayait d'en fermer la pointe effilée au moyen de la flamme d'une lampe à alcool.

L'azotate de méthylène n'est donc pas un corps qui puisse être manié sans précaution. Tant qu'il est liquide, il paraît sans danger, mais sa vapeur, à une température qui ne dépasse guère 150 , détone avec une violence singulière.

On conçoit facilement, d'ailleurs, pourquoi ce corps détone. En effet, il renferme un acide de l'azote, de l'hydrogène et du carbone, c'est-à-dire des éléments analogues à ceux de la poudre à canon.

Les produits de la détonation consistent en gaz nitreux, gaz carbonique et eau.

Ces circonstances rendent l'étude de ce corps difficile : d'ailleurs le procédé qui nous a réussi pour sa préparation, fournit un produit évidemment complexe, et formé de corps d'une volatilité considérable et à peu près égale. Aussi, sommes-nous loin d'être fixés sur la nature du corps dont il s'agit; en le considérant comme un composé d'acide azotique, de méthylène et d'eau, nous exprimons l'opinion la plus vraisemblable, celle qui nous paraît résulter de l'ensemble de nos observations; tout en reconnaissant que ce sujet exige de nouvelles recherches. On en jugera d'ailleurs par la discussion de nos analyses.

Bien que ce corps soit explosif à un haut degré, on peut, chose singulière, en faire l'analyse en le brûlant à la chaleur rouge par l'oxyde de cuivre, comme s'il s'agissait d'un produit organique quelconque. Seulement l'analyse marche par saccades, et ne se conduit qu'avec difficulté. Mais à voir l'énergie avec laquelle détone la vapeur pure, on devait s'attendre à voir voler le tube en éclats, ce qui n'est jamais arrivé.

Mais, comme l'analyse, ainsi exécutée, nous a paru manquer d'exactitude, nous avons pris le parti de mettre dans le tube et côte à côte deux ampoules, l'une renfermant le corps

à analyser, l'autre contenant une quantité connue d'esprit de bois. Quelquefois nous avons analysé la matière, après l'avoir mêlée d'une quantité connue et à peu près égale d'esprit de bois. La combustion s'opère alors avec une régularité satisfaisante, mais on a bien de la peine à éviter la présence de l'acide nitreux.

Nous avons déterminé l'azote, en mettant la matière dans une ampoule bouchée avec de la cire. On expulsait l'air des appareils, en dégageant de l'acide carbonique au moyen du carbonate de plomb; on recueillait tous les produits de la combustion dans une dissolution de potasse : enfin, en dégageant de nouveau de l'acide carbonique, on chassait tout l'azote restant dans le tube.

C'est en opérant ainsi que nous avons obtenu successivement :

Carbone....	19,2	18,2	18,5	18,1	17,7
Hydrogène..	4,9	4,7	4,3	4,0	4,2
Azote......	19,2	17,2	»	»	18,2
Oxygène....	58,7	59,9	»	»	59,9
	100,0	100,0			100,0

Le calcul pour l'azotate de méthylène donne :

C^4..........	153,0	15,8
H^6..........	37,5	3,8
Az^2.........	177,0	18,3
O^6..........	600,0	62,1
	967,5	100,0

formule qui se laisserait décomposer en celle-ci : $Az^2 O^5$, $C^4 H^4$, $H^2 O$.

Les deux dernières analyses ont été faites sur des produits qui distillaient sans variation à 66°, et qu'on avait rectifiés

avec tout le soin possible : on voit néanmoins que la quantité de carbone donnée par l'analyse diffère de 2 pour 100 de celle que le calcul indique.

La densité de la vapeur de ce corps, prise par le procédé de M. Gay-Lussac, s'accorde néanmoins avec cette formule : il est vrai que nous ne l'avons prise qu'une seule fois, nous étant blessés successivement tous les deux, en cherchant à la répéter. Nous avons obtenu les résultats suivants :

0,737 matière,
327 cm. cub. de vapeur,
100° température de la vapeur,
0,084 élévation de la colonne de mercure dans la cloche,
0,770 baromètre;

Ce qui donne :

3,434 poids du litre,
2,640 densité de la vapeur.

Le calcul fournit :

2 vol.	azote......	1,9340
4	carbone....	1,6500
6	oxygène....	6,6156
5	hydrogène..	0,4128

$$\frac{10,6124}{4} = 2,653$$

C'est-à-dire exactement le résultat donné par l'expérience qui précède.

On serait confirmé dans l'opinion que ce corps est de l'azotate de méthylène en considérant sa décompositiou par la potasse. Quand on en chauffe, en effet, une certaine quantité avec une dissolution alcoolique de potasse, il s'opère

une décomposition rapide, et la dissolution se remplit de cristaux de nitre faciles à reconnaître. La formation de ce sel ne peut s'expliquer dans l'hypothèse d'un éther azoteux. Elle ne serait compréhensible, qu'en supposant qu'il se produit par la destruction d'un corps particulier, de la nature des amides, qui, en décomposant l'eau, donnerait de l'acide azotique et de l'esprit de bois. Ce corps serait représenté par $Az^2 O^4$, $C^4 H^2$, $H^2 O$, ou bien par un azotate anhydre de méthylène. Mais, d'après le calcul, il devrait fournir :

17,8 carbone,
2,9 hydrogène,
20,7 azote,
58,6 oxygène.

Nombres qui s'écartent encore plus que les précédents des résultats de nos analyses.

L'existence de l'éther azoteux est d'ailleurs également inadmissible d'après les analyses : car cet éther serait formé de

C^4.......	153,0	19,9
H^6.......	37,5	4,8
Az^2......	177,0	23,0
O^4.......	400,0	52,3
	767,5	100,0

On concevra maintenant pourquoi nous avons considéré le corps qui nous occupe comme formé probablement d'azotate de méthylène, quoiqu'il soit évident que ce sujet exige de nouvelles recherches. Mais si cette opinion se confirmait, il deviendrait intéressant de chercher dans la série alcoolique l'éther azotique correspondant; les procédés si variés qui fournissent l'éther azoteux et les différences que ce corps a

offertes, font présumer que cette recherche ne serait pas infructueuse.

Oxalate de méthylène. C'est le premier composé de cette classe que nous ayons obtenu au moyen de l'esprit de bois. Son étude a fixé nos idées sur sa nature, que nous soupçonnions déjà, d'après nos expériences sur l'hydrate de méthylène et sur le sulfate double de baryte et de méthylène.

Pour obtenir l'oxalate de méthylène, il faut distiller un mélange de parties égales d'acide sulfurique, d'acide oxalique et d'esprit de bois. On obtient dans le récipient une liqueur spiritueuse qui, exposée à l'air, s'évapore bientôt, en laissant un résidu cristallisé en belles lames rhomboïdales. A mesure que la distillation avance, la quantité de ce produit cristallisable augmente. A la fin, les liqueurs obtenues se prennent en masse.

Quand la distillation est terminée, on laisse refroidir la cornue, et on y ajoute une partie d'esprit de bois. On distille de nouveau avec les mêmes résultats.

Les cristaux provenant de ces deux distillations, étant bien égouttés sur un filtre, on les purifie en les fondant au bain d'huile pour les dessécher, et en les distillant sur du massicot sec, pour les débarrasser d'acide oxalique.

Le produit définitif est l'oxalate de méthylène pur.

Ce corps est incolore, d'une odeur analogue à celle de l'éther oxalique ordinaire. Il fond vers 51° et bout à 161°, sous la pression de 0,761. Il cristallise en rhombes.

L'oxalate de méthylène se dissout dans l'eau froide, et se détruit bientôt dans la dissolution, surtout à chaud, en se changeant en acide oxalique et esprit de bois. La dissolution la plus récente de ce corps et la plus neutre précipite l'eau de chaux sur-le-champ.

Il se dissout dans l'alcool et dans l'esprit de bois, mieux à chaud qu'à froid.

Les alcalis hydratés le détruisent rapidement, et forment des oxalates et de l'esprit de bois.

Les bases anhydres, au moins l'oxyde de plomb, ne l'altèrent nullement.

L'ammoniaque sèche le convertit en un produit nouveau, qui sera décrit plus loin.

L'ammoniaque liquide se comporte avec lui comme avec l'éther oxalique, et le change en oxamide, en vertu de la réaction suivante :

$$C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^4 H^4, H^4 O^2,$$

qui montre que tout le méthylène de l'oxalate est repassé à l'état d'esprit de bois.

L'oxalate de méthylène, soumis à l'analyse par les méthodes ordinaires, nous a donné les résultats suivants :

I. 0,213 fournissent 0,316 acide carbonique, et 0,098 eau.

II. 0,338 d'un autre produit donnent 0,502 acide carbonique, et 0,168 eau.

III. 0,656 d'un nouveau produit rectifié plusieurs fois sur le massicot sec, puis fondu et exposé à l'action du vide sec, à la température de 100° pendant quelques heures, ont fourni 0,978 acide carbonique, et 0,310 eau.

Ces expériences indiquent la composition suivante :

	I.	II.	III.
Carbone . . .	41,0	41,0	41,24
Hydrogène . .	5,1	5,5	5,24
Oxygène . . .	53,9	53,5	53,52
	100,0	100,0	100,00

On est conduit par ces résultats à la formule brute $C^8 H^6 O^4$, ou bien à la formule rationnelle $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^4 O^3$; celle-ci donnerait, en effet :

8 atomes carbone	306,10 ou bien	41,18
6 atomes d'hydrogène. .	37,50	5,04
4 atomes oxygène. . . .	400,00	53,78
	743,60	100,00

1 atome méthylène. . . .	178,05 ou bien	23,95
1 atome acide oxalique .	453,05	60,92
2 atomes eau.	112,50	15,13
	743,60	100,00

L'exactitude si parfaite de cette analyse nous permettait d'espérer que la densité de la vapeur de ce corps se déterminerait avec facilité et précision. Sous quelques rapports, notre attente a été trompée. Dans la première expérience, en ouvrant le ballon sous le mercure, on fut surpris de voir un résidu gazeux assez considérable, et, en transportant ce résidu sur l'eau, il se dissolvit promptement et sans résidu, à la manière de l'hydrate de méthylène. Il paraissait, d'après cela, que quelques traces d'humidité dans le produit avaient déterminé une décomposition partielle en acide oxalique et hydrate de méthylène.

On ne pouvait guère s'attendre, dès lors, à une densité correcte, si cette cause d'erreur n'était pas écartée. Pour y parvenir, on fit fondre l'oxalate de méthylène et on le maintint quelque temps ainsi fondu dans le vide sec. On répéta l'expérience avec ce produit, et on obtint à peu près le même résultat. Voici les données de cette dernière :

Excès de poids du ballon plein d'air sur le ballon plein de vapeur	0,288
Capacité du ballon	174° cm. cb.
Température de la vapeur	205°
Baromètre	0,761
Gaz mêlé à la vapeur	12°,5

Si on calcule cette expérience, en supposant que ce gaz est de l'hydrate de méthylène, on trouve les nombres suivants :

Poids du litre	5,427
Densité	4,175

D'un autre côté, en admettant que l'oxalate de méthylène se comporte comme l'éther oxalique, et que chaque atome corresponde à deux volumes de vapeur, on aurait dû trouver :

C^8	3,3728
H^6	0,4128
O^4	4,4104
	8,1960

$$\frac{8,1960}{2} = 4,098.$$

En retirant brusquement le ballon, au moment où on venait de le fermer, on s'est assuré que tout était en vapeur; après son refroidissement, l'oxalate avait cristallisé avec tous ses caractères : il n'était pas coloré. Ces diverses circonstances nous autorisent à adopter cette densité avec quelque confiance.

Cependant, lorsque l'esprit de bois sera mieux étudié, il pourra être utile de la reprendre, en se mettant mieux encore à l'abri de l'influence de l'humidité. Mais il ne nous restait plus assez de matière pour tenter de nouveaux essais, qui en auraient exigé probablement beaucoup; car, le petit embarras que nous avons éprouvé, tient sans doute à la pré-

sence de quelques milligrammes d'eau dans le produit ou le ballon, et il faudra de nombreuses épreuves pour apprendre à les exclure exactement.

Formiate de méthylène. Nous avons obtenu cet éther en distillant un mélange d'environ parties égales en poids de sulfate de méthylène et de formiate de soude bien sec. Il est probable qu'on pourrait également le préparer au moyen du formiate de soude, de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique en quantité convenable; cependant nous n'avons pas réussi.

Sa production au moyen du formiate de soude et du sulfate de méthylène ne présente d'ailleurs aucune difficulté. En chauffant légèrement, on détermine la réaction, la température s'élève bientôt d'elle-même, et l'on voit ruisseler sur les parois de la cornue un fluide très-volatil qu'il faut recueillir dans un récipient bien refroidi. Cette matière consiste en formiate de méthylène presque pur; en chauffant davantage, il passe à la fin de la distillation un peu de sulfate de méthylène qui n'a pas réagi.

On distille le produit obtenu sur une nouvelle quantité de formiate de soude, et enfin on le redistille seul, dans une cornue sèche, au bain-marie. On obtient ainsi le formiate de méthylène d'une pureté parfaite. Il est très-volatil, moins dense que l'eau, d'une odeur éthérée assez agréable.

Nous avons fait trois analyses de ce corps, en ayant soin d'opérer sur des produits provenant d'opérations distinctes.

Ces analyses nous ont donné les résultats suivants :

Carbone	40,7	40,7	40,6
Hydrogène	6,9	6,8	6,8
Oxygène	52,4	52,5	52,6
	100,0	100,0	100,0

Ces résultats conduisent à la formule brute $C^8H^8O^4$, laquelle se décompose en la formule rationnelle $C^4H^2O^3$, C^4H^4, H^2O, qui représente ce corps comme l'analogue de l'éther formique de l'alcool. Le calcul donne en effet :

8 atomes carbone. . . .	306,0	40,5
8 atomes hydrogène . .	50,0	6,6
4 atomes oxygène. . . .	400,0	52,9
Formiate de méthylène	756,0	100,0

1 atome méthylène	178,05 ou bien	22,2
1 atome acide formique. .	465,50	61,6
1 atome eau	112,50	16,2
	756,05	100,0

Le formiate de méthylène présente d'ailleurs, de même que l'acétate, une isomérie remarquable; il a la même composition que l'acide acétique hydraté : $C^8H^6O^3$, H^2O.

La densité de la vapeur du formiate de méthylène déterminée par l'expérience est égale à 2,084, comme on le déduit de l'expérience suivante :

Différence de pesées	0,134
Température de l'air	14°
Baromètre	0,764
Capacité du ballon	290 c. c.
Air restant	60 c. c.
Température de l'air	8°,5.

On aurait par le calcul :

C^8.	3,3728
H^8.	0,5504
O^4.	4,4104
	8,3336

$$\frac{8,3336}{4} = 2,0834$$

Ces nombres sont semblables et prouvent que le mode de condensation du formiate est le même que celui de l'acétate.

Acétate de méthylène. On obtient facilement et en abondance cet acétate, en distillant deux parties d'esprit de bois avec une partie d'acide acétique cristallisable, et une partie d'acide sulfurique du commerce. Le produit obtenu est mis en contact avec une dissolution de chlorure de calcium, qui en sépare de suite une abondante liqueur éthérée et légère, contenant beaucoup d'acétate de méthylène.

Comme elle renferme encore un peu d'acide sulfureux et d'esprit de bois, on l'agite avec de la chaux vive, et on la laisse en digestion pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium, qui s'empare de l'esprit de bois; l'acétate de méthylène reste pur.

0,619 d'un tel produit ont donné 0,403 d'eau, et 1,607 d'acide carbonique; ce qui fait :

Carbone	49,2
Hydrogène.	8,3
Oxygène	42,5
	100,0

Ces résultats conduisent à une formule fort simple, $C^3 H^3 O$ ou $C^{12} H^{12} O^4$, laquelle se laisse décomposer en $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$, formule analogue à celle de l'éther acétique ordinaire. On trouve, en effet, par le calcul,

12 at. carbone.	459,10	ou bien	49,15
12 at. hydrogène	75,00		8,03
4 at. oxygène.	400,00		42,82
1 at. acétate de méthyl.	934,10		100,00

1 at. méthylène......	178,05	ou bien	19,06
1 at. acide acétique . . .	643,55		68,90
2 at. eau	112,50		12,04
1 at. acétate de méthyl. .	934,10		100,00

Il n'échappera à aucun chimiste exercé que l'acétate de méthylène est isomérique avec l'éther formique ordinaire, comme on le voit dans les formules qui suivent :

Acétate de méthylène $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$.
Éther formique . . . $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$.

L'acétate de méthylène offre d'ailleurs le même mode de condensation que l'éther acétique ordinaire, chaque atome de ce corps correspondant à quatre volumes de vapeur.

En effet, on a trouvé par expérience :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air...............	0,267
Température de l'air....................	17°
Air mêlé à la vapeur....................	0
Capacité du ballon......................	187^cm. c.^
Température de la vapeur................	100°
Poids du litre..........................	3,330
Densité de la vapeur....................	2,563

Cette densité, étant calculée, serait représentée par

12 vol. de carbone...	5,0592
12 vol. hydrogène ...	0,8256
4 vol. oxygène.....	4,4104
	10,2952

$$\frac{10{,}2952}{4} = 2{,}5738.$$

L'acétate de méthylène est un liquide incolore, éthéré, d'une odeur très-agréable qui rappelle celle de l'éther acétique. Il bout à la température de 58° c., sous la pression de 0,762. Sa densité est d'environ 0,919 à la température de 22°.

Benzoate de méthylène. On obtient ce benzoate en distillant deux parties d'acide benzoïque, une partie d'acide sulfurique, une partie d'esprit de bois, et précipitant par l'eau le produit de la distillation. En redistillant, à deux ou trois reprises, le résidu de la première opération avec de nouvelles quantités d'esprit de bois, on obtient de nouvelles portions de benzoate de méthylène.

Le produit brut obtenu par la précipitation au moyen de l'eau, ayant été lavé à deux ou trois reprises, on l'agite avec du chlorure de calcium, on le décante et on le distille sur du massicot sec. Enfin, on le fait bouillir, jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe. Il doit arriver à 198° environ.

Ainsi préparé, ce benzoate a donné les résultats suivants à l'analyse.

0,384 matière produisent 0,215 eau et 0,991 acide carbonique; soit, en centièmes,

Carbone......	71,4
Hydrogène....	6,2
Oxygène.....	22,4
	100,0

Ces nombres conduisent à la formule brute $C^8 H^4 O$ qui est fort simple, mais qu'il faut représenter véritablement par $C^{32} H^{16} O^4$, ou mieux par $C^{28} H^{10} O^3$, $C^4 H^4$, $H^2 O$, qui est analogue à la formule de l'éther benzoïque commun.

Voici les résultats indiqués par le calcul :

32 at. carbone.........	1224,35	ou bien	71,00
16 at. hydrogène.......	100,00		5,80
4 at. oxygène.........	400,00		23,20
1 at. benzoate de méth...	1724,35		100,00

1 at. méthylène.......	178,05	ou bien	10,33
1 at. acide benzoïque..	1433,80		83,15
2 at. eau	112,50		6,52
1 at. benzoate de méth....	1724,35		100,00

C'est encore du benzoate de méthylène que nous avons formé, en essayant de distiller de l'hyppurate de chaux avec de l'acide sulfurique et de l'esprit de bois. L'analyse de celui-ci a donné :

Carbone......	71,1
Hydrogène....	6,0
Oxygène.....	22,9
	100,0

Enfin, on se procure du benzoate de méthylène par une simple distillation d'un mélange de benzoate de soude bien sec et de sulfate neutre de méthylène. Le benzoate ainsi préparé ressemble aux produits précédents.

Ce benzoate est huileux, incolore, doué d'une odeur balsamique agréable; sa densité est égale à 1,10, à la température de 17° C.; il bout à 198°,5, sous la pression de 0,761.

Il ne paraît pas soluble dans l'eau et se dissout au contraire fort bien dans l'esprit de bois ou les liqueurs alcooliques et éthérées.

La densité de sa vapeur fait voir que chaque atome correspond à quatre volumes de vapeur, comme dans l'éther benzoïque ordinaire. Voici les données de l'expérience et celles du calcul à ce sujet :

Poids absolu de la vapeur	0,644
Volume du ballon	200
Temp. de la vapeur	247°
Barom.	0,761
Poids du litre	6,133
Densité	4,717

D'après la formule précédente, cette densité serait égale à

32 vol. vapeur de carbone	13,4913
16 vol. hydrogène	1,1008
4 vol. oxygène	4,4104
	19,0024

$$\frac{19,0024}{4} = 4,7506$$

Ce qui s'accorde avec l'expérience, de manière à ne laisser aucun doute sur le résultat.

Oxychlorocarbonate de méthylène. Quand on fait arriver de l'esprit de bois dans un ballon rempli de gaz chlorocarbonique, la température s'élève beaucoup, et la réaction se termine en quelques instants. Elle fournit de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorocarbonate de méthylène, qui se sépare sous la forme d'une huile pesante, quand l'esprit de bois employé est un peu aqueux; par l'addition de l'eau, on achève sa précipitation.

Ce produit est séparé de l'eau par décantation. Il est ensuite rectifié au bain-marie sur un grand excès de chlorure de calcium et de massicot, et digéré enfin, à froid, sur quelques fragments de chlorure de calcium, si on craint qu'il n'y reste un peu d'esprit de bois mélangé.

0,402 de cet éther décomposés par la chaux incandescente ont fourni 0,597 de chlorure d'argent fondu.

0,273 du même ont donné 0,256 acide carbonique et 0,085 eau.

Ces résultats étant réduits en centièmes, on trouve :

Carbone.	25,9
Hydrogène.	3,4
Chlore.	36,6
Oxygène.	34,1
	100,0

On est conduit, par cette analyse, à la formule brute $C^8 H^6 Ch^2 O^4$, qui peut se représenter par $H^2 O, C^4 H^4, C^4 O^3 Ch^2$, en considérant ce produit comme analogue à l'éther chlorocarbonique découvert par l'un de nous.

On trouve, en effet, par cette formule :

C^8	306,04	25,9
H^6	37,50	3,1
Ch^2	442,64	37,3
O^4	400,00	33,7
	1186,18	100,0

Ce nouveau corps prend naissance, en vertu de la réaction suivante :

$$C^4 H^4, H^4 O^2 + C^4 O^2 Ch^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Ch^2 + Ch^2 H^2.$$

Un atome d'eau appartenant à l'esprit de bois est donc décomposé, et son oxygène se fixe sur l'acide chlorocarbonique pour y remplacer le chlore qui s'est converti en acide chlorhydrique. Le nouvel acide oxychlorocarbonique ainsi formé, et l'hydrate de méthylène restant après la décomposition de l'eau de l'esprit de bois, se trouvent précisément en proportion pour faire l'oxychlorocarbonate de méthylène.

Celui-ci est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur pénétrante, et plus pesant que l'eau.

Il brûle avec une flamme verte.

Bisulfate de méthylène, ou acide sulfométhylique.

Parmi les combinaisons du méthylène, il en est qui sont acides et qui correspondent aux acides sulfovinique et phosphovinique. Nous sommes loin d'avoir épuisé leur étude, ayant voulu dans ce premier travail nous borner à mettre hors de toute contestation leur existence et leur nature intime.

Quand on mélange de l'acide sulfurique concentré et de l'esprit de bois, il se dégage beaucoup de chaleur, et il se forme une grande quantité de bisulfate de méthylène. Quelquefois même, par l'évaporation spontanée du mélange, nous avons obtenu celui-ci à l'état cristallisé. Mais il nous a été impossible de reproduire cette cristallisation à volonté.

Il est très-facile, au contraire, de se procurer le bisulfate de méthylène au moyen du sulfate double de méthylène et de baryte. Ce sel étant dissous dans l'eau, on y ajoute peu à peu assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte d'une manière exacte, on filtre et on évapore la liqueur dans le vide. Quand elle a acquis l'état sirupeux, le bisulfate de méthylène cristallise en aiguilles blanches.

Ce corps est très-altérable. Dans le vide, il se détruit promptement, en formant du gaz sulfureux.

Le bisulfate de méthylène est très-acide. Il se dissout dans l'eau avec facilité; moins bien dans l'alcool.

Il forme des sels doubles avec toutes les bases minérales. Ces sels sont tous solubles. Quand on décompose par la chaleur les sels alcalins, ils donnent du sulfate neutre de méthylène en grande quantité.

Le sulfate double de baryte et de méthylène cristallise avec une facilité et une régularité parfaites.

Celui de chaux paraît déliquescent.

Celui de potasse cristallise en lamelles nacrées.

Nous n'avons pas examiné les autres.

Sulfométhylate de baryte. Nous avons supposé dans l'article précédent qu'on possédait déjà le sulfométhylate de baryte; nous allons maintenant nous en occuper. Rien de plus facile que la préparation de ce sel. Si on ajoute, peu à peu, une partie d'esprit de bois à deux parties d'acide sulfurique concentré, il se dégage une grande quantité de chaleur, et la liqueur renferme de l'acide sulfométhylique. Rien n'empêche de la chauffer jusqu'à l'ébullition; mais la chaleur dégagée par le simple mélange suffit parfaitement pour produire le nouvel acide. En traitant la liqueur étendue d'eau par un léger excès de baryte, filtrant pour la débarrasser du sulfate de baryte, soumettant le liquide à l'action du gaz carbonique, et filtrant de nouveau, on obtient le sulfométhylate de baryte pur et neutre.

On évapore d'abord la liqueur au bain-marie. Sur les bords de la capsule, il se dépose du sulfate de baryte en petite quantité, comme si l'on évaporait du sulfovinate de baryte. Aussi, bien loin d'évaporer jusqu'au bout par la chaleur,

faut-il, dès que la concentration approche du point où la liqueur peut donner des cristaux, placer la capsule dans une boîte avec de la chaux vive, pour que l'évaporation se termine à froid.

Bientôt le sulfométhylate de baryte cristallise en belles lames carrées.

Les eaux mères, soumises à une nouvelle évaporation, cristallisent avec la plus grande facilité, jusqu'à la dernière goutte, en donnant toujours de belles lames d'une grande dimension

Le sulfométhylate de baryte est incolore, parfaitement transparent, d'une saveur fraîche. Exposé à l'air, il s'y effleurit. Dans le vide, il s'effleurit plus rapidement encore, et devient tout à fait opaque. Exposé à la chaleur, il décrépite et s'effleurit plus tard, sans fondre. Une chaleur plus forte en dégage du gaz sulfureux, des gaz inflammables, de l'eau et du sulfate neutre de méthylène; il reste pour résidu du sulfate de baryte coloré par quelques traces de charbon. Chauffé à à l'air libre, il exhale bientôt une vapeur qui s'enflamme et laisse alors pour résidu du sulfate de baryte d'une blancheur parfaite.

L'analyse de ce sel n'a offert aucune difficulté, et on l'a faite par les moyens connus. Le sel analysé était en beaux cristaux séchés à l'air libre.

I. 0,750 ont donné par simple calcination 0,438 de sulfate de baryte; soit 58,4 p. 100.

II. 2,712 ont donné 1,587 de sulfate; soit 58,5 p. 100.

III. 1,000 brûlé par un mélange de nitre et de carbonate de soude a fourni 1,189 de sulfate de baryte.

IV. 1,500 donnent, par la combustion au moyen de l'oxyde

de cuivre, 0,350 eau et 0,331 acide carbonique; soit 6,10 carbone et 2,59 hydrogène p. 100.

V. 1,129 exposés à l'action du vide sec pendant quarante-huit heures, se sont réduits à 1,013. Comme le sel avait conservé sa forme, on a brisé les cristaux et on a remis la capsule dans le vide. Le lendemain, le sel pesait encore 1,013, comme avant. La perte représente 10,2 p. 100 d'eau de cristallisation ou d'eau interposée.

En résumé, on a donc trouvé :

Sulfate de baryte	58,5
Acide sulfurique	20,4
Carbone	6,1
Hydrogène	1,5
Eau	10,2
Perte ou oxygène	3,3
	100,0

Il suit de là, que la substance organique renfermée dans ce sel est composée de :

Carbone	6,1	ou bien	55
Hydrogène	1,5		13
Oxygène	3,3		32
	10,9		100

Ce qui se rapproche, autant qu'on peut s'y attendre, de la composition de l'hydrate de méthylène.

En définitive, cette analyse coïncide exactement avec les résultats qui seraient calculés d'après une formule analogue à celle du sulfovinate de baryte. Celle-ci, appliquée au sulfo-

méthylate, deviendrait en effet, $H^2O, C^4H^4, SO^3 + Ba, SO^3 + H^4O^2$; c'est-à-dire, en centièmes :

1 at. sulfate de baryte........	1458,09	58,8
1 at. acide sulfurique.........	501,16	20,2
4 at. carbone.................	153,04	6,1
6 at. hydrogène	37,50	1,5
1 at. oxygène.................	100,00	3,5
4 at. eau.....................	225,00	9,9
	2474,79	100,0

On comprendra, sur-le-champ et sans calcul, que si on ôtait un atome d'hydrogène de cette formule, les résultats qu'elle donne n'en seraient pas affectés. C'est pourtant là le seul changement qu'elle éprouverait, pour représenter une combinaison qui contiendrait l'esprit de bois tel que se le représentait M. Liebig. Cette bizarrerie méritait d'être signalée, et nous a beaucoup embarrassés, parce que le sulfométhylate de baryte est un des premiers corps de cette série que nous ayons analysés.

Sulfométhylate de baryte isomérique. En faisant arriver de l'acide sulfurique anhydre dans l'esprit de bois, étendant la liqueur d'eau et la sursaturant par la baryte, on obtient du sulfate de baryte qui se dépose, et un sulfométhylate qui reste en dissolution. Ce dernier étant débarrassé de l'excès de baryte par l'acide carbonique, étant concentré à une basse température, et étant abandonné à une lente cristallisation, fournit des prismes tronqués très-minces, et assez longs, qui paraissent à base rhomboïdale. Dans les mêmes circonstances, le sulfométhylate ordinaire donne naissance à des cristaux tout différents.

Cependant, la composition du sel que produit l'acide anhydre ne diffère en rien de celle du sel que l'acide ordinaire avait donné.

En effet, le sel desséché dans le vide a produit les résultats suivants :

1,188 matière donnent 0,768 sulfate de baryte.

1,500 id. produisent 0,237 eau et 0,377 acide carbonique.

D'où l'on tire :

	Expérience.	Calcul.
Carbone	6,95	6,89
Hydrogène	1,75	1,66
Sulfate de baryte.......	64,70	65,15

le calcul étant basé sur la formule $B^a O, SO^3 + C^4 H^4, SO^3, H^2 O$. Il paraît donc qu'il existe une série de sulfométhylates isomériques, résultant de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'esprit de bois; mais nous laissons à d'autres le soin de les étudier.

Tartrométhylate de baryte. L'acide tartrique se dissout très-bien dans l'esprit de bois ; il en est de même de la baryte. Cette circonstance nous a suggéré la pensée que l'on pourrait bien obtenir un tartrométhylate de baryte par le simple mélange de ces deux liqueurs. En effet, quand on les met en contact, il se forme un précipité subit qui, recueilli et lavé avec de l'esprit de bois anhydre, donne à l'analyse les résultats suivants :

1,065 de matière produisent 0,500 de sulfate de baryte.

1,000 id. donne 0,275 eau et 0,865 d'acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

	Expérience.	Calcul.	
Carbone	23,9	25,3	C^{20}
Hydrogène. . .	3,0	3,3	H^{16}
Baryte	31,8	31,8	$B^{a} O$
Oxygène	41,3	39,6	O^{12}
	100,0	100,0	

D'où l'on tire, pour la formule rationnelle de ce sel :

$$C^8 H^4 O^5, B^a O + C^8 H^4 O^5, C^4 H^4 + H^4 O^2.$$

Ce sel s'obtient à l'état gélatineux, au moment où il se forme dans l'esprit de bois. Si on le lave avec de l'eau, il devient grenu et change d'aspect.

Contre toute attente, l'acide oxalique dissous dans l'esprit de bois, et la baryte dissoute aussi dans l'esprit de bois, nous ont donné par leur mélange de l'oxalate de baryte ordinaire $C^4 O^3, B^a O, H^2 O$.

Il se forme donc des produits différents, selon la nature des acides; ce qui rendrait fort utile une étude approfondie des réactions qui s'opèrent sous l'influence d'un véhicule de cette nature.

Action des nitrates d'argent et de mercure sur l'esprit de bois.

Quand on fait bouillir un mélange d'esprit de bois, d'acide nitrique et de nitrate d'argent, dans les proportions usitées pour préparer l'argent fulminant, ou dans toute autre proportion, on ne remarque pas d'action sensible avant l'évaporation des $\frac{9}{10}^{mes}$ de la liqueur: seulement, si l'acide nitrique est très-concentré, et si on opère dans un appareil distillatoire,

on trouve dans les produits volatils une quantité assez considérable d'azotate de méthylène.

A la fin de l'opération, lorsque les liqueurs sont tellement concentrées que le nitrate acide d'argent se prend en masse par le refroidissement, il se manifeste, en continuant l'ébullition, une réaction vive; une grande quantité d'acide hypoazotique se dégage, et il se produit un dépôt blanc, pulvérulent. Ce dépôt, qui détone, quoique difficilement, par le choc, et qui produit une déflagration faible par le contact des charbons incandescents, consiste en oxalate d'argent.

Voici les détails de l'analyse de cette substance :

0,166 ont donné 0,155 de chlorure d'argent.

0,305 ont fourni 0,087 acide carbonique, et 0,012 eau.

D'où l'on tire les résultats suivants :

	Obtenus.	Calculés.
Carbone. . . .	7,8	8,0
Oxygène. . . .	21,9	21,0
Argent.	69,9	71,0
Hydrogène . .	0,4	0,0
	100,0	100,0

Réfléchissant à la facilité avec laquelle le fulminate de mercure prend naissance au moyen de l'alcool, nous avons été portés naturellement à essayer la production de cette substance au moyen de l'esprit de bois et du nitrate acide de mercure. Quand on ajoute de l'esprit de bois à ce nitrate, il se dépose sur-le-champ une quantité considérable d'une matière d'un blanc jaunâtre, d'apparence résineuse, qui augmente quand on chauffe la liqueur.

En épuisant sur elle l'action de l'acide nitrique, c'est-à-dire, en la faisant bouillir pendant longtemps avec l'acide nitrique concentré, il se produit une poudre blanche assez abondante, qui consiste en oxalate de mercure parfaitement pur, comme le prouve l'analyse suivante : 0,806 de matière ont donné 0,014 eau, et 0,242 acide carbonique.

	Obtenus.	Calculés.
Carbone	8,3	8,4
Hydrogène . . .	0,1	0,0
Mercure	»	69,6
Oxygène	»	22,0
		100,0

Avant d'obtenir ce dernier produit, nous avions fait des analyses assez répétées de celui qui s'obtient par la réaction immédiate de l'esprit de bois sur le nitrate de mercure. Celui-ci est bien plus compliqué. Il contient de l'azote, qui diminue et disparaît à mesure que l'on prolonge l'action de l'acide nitrique. Il renferme de l'hydrogène, que l'on voit aussi diminuer et disparaître sous la même influence.

Voici l'analyse complète d'un produit obtenu par une ébullition de quelques minutes seulement :

1,025 matière donnent 0,042 eau, et 0,180 acide carbonique.

0,600 idem fournissent par le protochlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, 0,452 de mercure.

0,760 idem produisent 18 cm. cb. azote humide à 12°, et 0,75.

Ces résultats représentent :

Carbone . . .	4,80	C^4 . . .	4,58
Hydrogène .	0,45	H^2. . .	0,37
Mercure . . .	75,30	Hg^2. .	74,80
Azote.	2,70	Az. . .	2,60
Oxygène . . .	16,75	O^6 . . .	17,70
	100,00		100,00

Ce qui conduirait à une formule tellement compliquée, que nous nous bornons à l'énoncer, sans y insister davantage :

$$2\,(C^4 H^2 O^3, Hg O) + Az^2 O^5, Hg^2 O.$$

Elle indiquerait l'existence d'un composé formé de deux atomes de formiate de mercure, et d'un atome de nitrate de mercure.

Cette combinaison aurait exigé un examen plus approfondi; mais d'autres recherches nous ayant distraits de cette étude, et ne pouvant prévoir à quelle époque nous serions libres d'y revenir, nous donnons nos résultats, sans autre prétention que celle de faciliter les expériences d'autrui.

Composés analogues aux amides.

Nous entretiendrons enfin l'Académie d'une nouvelle classe de corps analogues à ceux que l'un de nous a déjà désignés sous les noms d'oxaméthane et d'uréthane.

Ces corps se forment quand certains sels neutres de méthylène sont mis en rapport avec l'ammoniaque tantôt sèche, tantôt même liquide.

Nous avons produit facilement l'oxaméthylane et l'uréthylane, qui correspondent à l'oxaméthane et à l'uréthane. Mais nous avons trouvé de plus le sulfaméthylane, qui n'est pas connu dans la série de l'alcool.

Dans tous ces corps, l'ammoniaque a déplacé la moitié du méthylène qui est repassé à l'état d'esprit de bois, tandis que le reste des éléments du produit employé, en s'unissant à l'ammoniaque, a formé le nouveau composé.

L'azotate, le benzoate, l'acétate de méthylène, ne nous ont rien donné sous l'influence de l'ammoniaque, et nous avouons qu'en ce qui touche l'azotate, cette nullité d'action nous a surpris.

Sulfaméthylane. Quand on dirige un courant d'ammoniaque sèche dans le sulfate de méthylène pur, il ne tarde point à s'échauffer beaucoup, et il se convertit bientôt en une masse cristalline molle, qui consiste probablement en un mélange de sulfate non attaqué et de la matière que nous appellerons *sulfaméthylane*.

Pour obtenir celle-ci, il suffit de traiter le sulfate de méthylène par l'ammoniaque liquide. En agitant les deux corps, il y a une action des plus vives, et tout le sulfate disparaît. Si on fait l'expérience sur huit ou dix grammes de sulfate, le dégagement de chaleur est si grand et l'action si brusque, qu'on voit le liquide s'élancer en masse hors du vase, comme par une espèce d'explosion.

Le liquide entièrement miscible à l'eau, qui reste après la réaction, étant évaporé dans le vide sec, fournit une cristallisation de sulfaméthylane d'une singulière beauté. Malheureusement ce corps est déliquescent, ce qui rend la conservation des cristaux difficile. Mais on les reproduit à volonté

et toujours d'un grand volume, en exposant les liqueurs au vide sec pendant quelques heures.

Le sulfaméthylane se représente exactement par un atome de sulfate neutre et anhydre d'ammoniaque, uni à un atome de sulfate neutre et anhydre de méthylène; ou bien, par un atome de sulfate de méthylène hydraté, uni à un atome de sulfamide.

Oxaméthylane. Quand on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur l'oxalate de méthylène, il s'échauffe un peu, mais la réaction ne se détermine qu'autant qu'on maintient l'oxalate en fusion. Dans ce dernier cas, on le voit bientôt se concréter, quoiqu'on maintienne sa température constante, et il se prend finalement en une masse blanche cristalline.

Repris par l'alcool bouillant, ce corps cristallise par le refroidissement ou l'évaporation en cubes à faces nacrées, qui rappellent l'aspect de la substance extraite par M. Chevreul du bouillon de viande.

L'analyse de ce produit fait connaître sa nature, et explique sa formation d'une manière si claire que nous allons la donner tout de suite.

I. 0,307 de matière ont fourni 0,388 d'acide carbonique, et 0,140 d'eau.

II. 0,273 de matière ont donné 23 cm. cb. d'azote humide à 16°, et 0,754 de pression.

Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

Carbone	35,0
Hydrogène	5,0
Azote	13,9
Oxygène	46,1
	100,0

Il est facile de voir que cette analyse conduit à la formule brute $C^{12} H^{10} Az^2 O^6$, qui elle-même se représente par la formule rationnelle $C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + C^4 O^2, Az^2 H^4$. On a donc ainsi un atome d'oxalate de méthylène et un atome d'oxamide, tout comme dans l'oxaméthane. C'est là ce qui nous a engagés à donner à ce nouveau produit le nom d'oxaméthylane, qui rappelle cette analogie.

Voici la composition calculée de ce produit :

C^{12}	459,1	35,5
H^{10}	62,5	4,8
Az^2	177,0	13,6
O^6	600,0	46,1
	1298,6	100,0

Pour concevoir la formation de l'oxaméthylane, il faut admettre qu'il se produit de l'esprit de bois, pendant l'action du gaz ammoniac sur l'oxalate de méthylène, tout comme il se fait de l'alcool, quand on fait agir ce gaz sur l'éther oxalique proprement dit, ainsi que l'un de nous l'a prouvé depuis longtemps conjointement avec M. Boullay. Ceci admis, on a l'équation suivante :

$$C^8 O^6, H^8 C^8, H^4 O^2 + Az^2 H^6 = C^{12} H^{10} Az^2 O^6 + C^4 H^4 O^2.$$

2 at.	1 at.	1 at.	1 at.
Oxalate de méthyl.	Ammoniaq.	Oxaméthylane.	Esp. de bois.

Quant à la constitution rationnelle de l'oxaméthylane, nous n'avons rien à ajouter à ce qu'on sait touchant l'oxaméthane.

L'oxaméthylane est soluble dans l'alcool bouillant.

Uréthylane. Nous avons constaté seulement que le chlorocarbonate de méthylène se comporte comme l'éther oxichlorocarbonique, quand on le met en contact avec l'ammoniaque. Il se dégage beaucoup de chaleur, la matière disparaît, il se forme beaucoup de sel ammoniac, et un produit déliquescent cristallisable en aiguilles, qui n'est autre chose que l'uréthylane.

CONCLUSIONS.

En résumé, nous pouvons, en quelques mots, caractériser les résultats de ce travail:

1° L'esprit de bois correspond à l'alcool.

2° En perdant la moitié de son eau, il se forme un éther gazeux.

3° Son radical s'unit volume à volume aux hydracides, pour faire des éthers neutres et anhydres.

4° Il s'unit atome à atome aux oxacides, pour faire des sels neutres toujours hydratés.

5° Il forme avec l'acide phosphorique et sulfurique des bi-sels qui dissolvent les bases minérales, pour former des sels doubles.

6° Et enfin, la chimie s'enrichit de quatre nouveaux gaz, par ce travail, le méthylène, l'hydrate, le fluorhydrate et le chlorhydrate de méthylène.

En terminant l'exposé de ces longues recherches, l'Académie nous pardonnera, si nous nous permettons quelques réflexions au sujet des matières que nous venons d'étudier.

Il demeure évident maintenant, comme on l'avait annoncé en 1828, dans le mémoire sur les éthers composés, que la

théorie des éthers est une de celles qui rencontreront en chimie organique des applications fréquentes et précises.

Il ne l'est pas moins que la chimie organique avait pris par la découverte de cette théorie un degré de précision inconnu jusqu'alors, puisque, dans une série de phénomènes très-compliqués, on pouvait tout prévoir, tout expliquer et tout soumettre au calcul.

S'il était resté quelque doute à ce sujet, ce doute devrait disparaître quand on voit que, à peine caractérisé comme alcool, l'esprit de bois nous offre une série de composés parallèle à celle de l'alcool commun; quand on voit que tous les phénomènes se prévoient, s'expliquent, se calculent avec la même facilité et la même rigueur que dans les parties les plus nettes de la chimie minérale.

Une fois admise, la théorie des éthers nous conduit à envisager sous un point de vue particulier quelques corps dont il a été fait mention dans ce mémoire.

En effet, si le méthylène C H, l'hydrogène bicarboné $C^2 H^2$, et le carbure d'hydrogène $C^4 H^4$, sont, comme tout porte à le croire, des combinaisons isomériques et isomorphes à la fois, leur étude et celle des composés qu'elles produisent, promettent à la chimie les résultats les plus importants.

Jamais plus belle occasion ne s'est présentée pour remonter à l'influence du nombre des atomes, ou de leur condensation dans les combinaisons chimiques ou dans les caractères physiques des corps, puisque nous avons là trois substances distinctes, formées par les mêmes molécules, condensées comme les nombres 1, 2, 4, qui sont entre eux dans les rapports les plus simples qu'on puisse imaginer.

On peut déjà apprécier tout l'intérêt de cette étude qui

tend à resserrer encore les liens, si étroits déjà, qui unissent la physique et la chimie, en pesant les considérations suivantes :

1° Le méthylène est plus stable que l'hydrogène bicarboné; celui-ci l'est plus que le carbure d'hydrogène.

2° Le carbure d'hydrogène est plus liquéfiable que l'hydrogène carboné, et tout porte à croire que ce dernier le serait plus que le méthylène.

3° Toutes les combinaisons du méthylène sont plus stables que celles de l'hydrogène carboné, et à peu près dans le même rapport.

4° Toutes les combinaisons de méthylène sont plus volatiles que celles de l'hydrogène carboné, et l'on pourrait certainement calculer exactement, d'après quelques-unes d'entre elles, la différence qui doit séparer les autres.

Ces rapports si nets et si vrais, que l'esprit saisit et s'approprie rapidement, annoncent, si nous ne sommes dans l'erreur, que la chimie organique est bien plus avancée qu'on ne le croit communément.

Voilà, dans un sens général, pourquoi l'histoire du méthylène nous a paru si digne d'attention. Dans un point de vue plus particulier, nous dirons qu'il y a d'autres motifs encore pour la regarder comme une des plus intéressantes de la chimie organique. En effet,

L'hydrate de méthylène est isomérique avec l'alcool.

Le carbonate de méthylène.		avec l'acide citrique.
L'oxalate	*idem*	avec l'acide succinique.
Le formiate	*idem*	avec l'acide acétique.
L'acétate	*idem*	avec l'éther formique.
Le citrate	*idem*	avec le sucre, etc.

Ce qui promet de curieux rapprochements, quand ces divers corps nous seront mieux connus.

Ire Note. — *Sur la théorie du méthylène.*

Dans le mémoire qu'on vient de lire, on a supposé l'existence d'un radical particulier, qu'il nous a été impossible d'extraire, jusqu'à présent, dans un état parfait de pureté. Pour les personnes au courant de la théorie des éthers, il sera évident, du reste, que son existence ne fait rien à la question, puisque celle de l'hydrogène bicarboné, qui est incontestable, ne lève aucune des difficultés dont cette théorie est l'objet.

Dans le travail publié par M. Boullay et l'un de nous sur les éthers composés de l'alcool, on a établi que ces corps sont des sels analogues aux sels ammoniacaux, et qu'on peut y considérer comme base, soit l'hydrogène bicarboné, soit l'éther sulfurique lui-même; ce qui donne les formules suivantes, en prenant l'éther oxalique comme exemple,

$$C^4 O^3, H^8 C^8, H^2 O,$$
$$C^4 O^3, H^{10} C^8 O.$$

Dans le premier cas, le sel est hydraté; dans le second, il est anhydre.

La plupart des chimistes et ceux même qui se sont spécialement livrés à l'étude de la chimie organique, ont repoussé pendant longtemps ces idées; enfin, ils les ont admises.

Aujourd'hui, cependant, la théorie des éthers est encore l'objet de discussions, sur lesquelles il est nécessaire de s'expliquer, pour en finir et pour rendre la théorie du méthylène parfaitement claire.

En France, nous regardons généralement l'ammoniaque $Az^2 H^6$, comme une base. Or, l'analogie des éthers et des sels ammoniacaux étant admise, nous devons regarder aussi l'hydrogène bicarboné comme une base, et par suite admettre un radical tel que le méthylène, dans la série nouvelle que nous venons de faire connaître.

M. Berzelius, au contraire, suppose que l'ammoniaque n'est point une base par elle-même. Reprenant un point de vue proposé dès longtemps par M. Ampère, pour expliquer la formation des amalgames ammoniacaux, il admet l'existence d'un métal composé $Az^2 H^8$, qui se rencontrerait dans toutes les combinaisons ammoniacales, qu'il nomme ammonium, et qu'il ne faut pas confondre avec le radical de ce nom qu'il admettait autrefois.

Conséquemment, M. Berzelius est porté à supposer dans les éthers, dont il admet l'analogie avec les composés ammoniacaux, un radical analogue à l'ammonium, et qui aurait pour formule $C^8 H^{10}$. L'éther est un oxyde de ce radical et se représente par $C^8 H^{10} O$; c'est lui qui joue le rôle d'une base analogue à la potasse.

Ainsi, M. Berzelius représente les composés éthérés de la manière suivante :

$C^8 H^{10}$ radical inconnu,
$C^8 H^{10} O$ éther,
$C^8 H^{10} O + H^2 O$ alcool,
$C^8 H^{10}, Ch^2$ éther hydrochlorique,
$C^8 H^{10}, O + C^4 O^3$ éther oxalique, etc.

C'est-à-dire, qu'il admet l'une des hypothèses proposées par M. Boullay et l'un de nous dans leur mémoire sur les

éthers composés, où l'on pose en fait qu'on peut considérer l'éther comme une base, les éthers comme des sels de cette base, et l'alcool comme un hydrate d'éther.

Les mêmes idées pourraient s'appliquer aux combinaisons du méthylène, et l'on serait conduit à supposer encore un radical analogue à l'ammonium, qui aurait pour formule $C^4 H^6$. On remplacerait par suite, les formules données dans ce mémoire, par les suivantes :

$C^4 H^6$ radical inconnu,
$C^4 H^6, O$ éther de l'esprit de bois,
$C^4 H^6, O + H^2 O$ esprit de bois,
$C^4 H^6, Ch^2$ chlorure que nous avons nommé hydrochlorate de méthylène,
$C^4 H^6, O + C^4 O^3$ oxalate d'éther correspondant à l'oxalate de méthylène, etc.

Ces exemples suffisent pour montrer que les formules que nous avons données pourraient toutes éprouver de semblables transformations.

Ainsi, l'analogie déjà établie entre les composés ammoniacaux et les éthers de l'alcool, se reproduit en ce qui touche les composés de l'esprit de bois. Mais les difficultés qui divisent les chimistes sur la théorie des combinaisons ammoniacales, ne sont levées ni par l'étude des composés alcooliques ni par celle des composés de l'esprit de bois.

Chacun peut donc, dans l'état des choses, admettre l'existence d'un certain nombre de métaux composés, pour remplacer l'ammoniaque, le gaz hydrogène bicarboné, le méthylène, et même l'hydrogène phosphoré, la naphtaline,

l'essence de citron, l'essence de copahu, l'essence de térébenthine, etc., dans les combinaisons que produisent ces corps.

Chacun peut aussi voir avec nous, dans toutes ces substances, des corps qui jouent le rôle de base par eux-mêmes, sans recourir à des hypothèses nouvelles.

Tout se réduit à un seul point, en définitive. En admettant ces radicaux métalliques composés, on évite la supposition des hydrochlorates ou sels analogues, et on les remplace par des chlorures. Dans le cas contraire, il faut admettre qu'il existe véritablement des hydrochlorates formés par toutes les bases hydrogénées. Mais si la théorie de l'ammoniaque nous a laissés dans le doute, celle des chlorures et des hydrochlorates est trop obscure encore pour nous en sortir.

Nous terminerons cette discussion, en faisant observer que le gaz que nous avons considéré comme du méthylène ne paraît pas soluble dans l'eau, et qu'il n'est point alcalin. Nous remarquerons de plus, que les sels du méthylène résistent, comme les éthers, aux réactions les plus ordinaires des sels minéraux. Ainsi le sulfate est sans action sur les sels de baryte, l'oxalate ne précipite pas les sels de chaux, l'hydrochlorate ne trouble pas les sels d'argent, etc. Dans le mémoire déjà cité sur les éthers composés, on a fait ressortir ces mêmes caractères, sans se laisser arrêter par eux.

Il est constant que tous ces corps résistent aux réactions chimiques, ou ne les éprouvent que d'une manière lente et imparfaite, dans la plupart des cas.

Comme cette objection a été reproduite plusieurs fois, nous croyons devoir indiquer une explication proposée par M. Ampère, à qui la chimie doit tant d'heureux aperçus.

Il attribue à la faculté non conductrice de l'électricité des

carbures d'hydrogène ou des composés qu'ils forment, cette résistance qui les caractérise. On sait, en effet, que toute action chimique détermine des mouvements électriques, et l'on conçoit que si la conductibilité est très-imparfaite, les mouvements moléculaires nécessaires à l'action chimique devront être par suite plus ou moins lents et quelquefois même nuls.

Nous remarquerons pourtant que parmi les combinaisons éthérées connues aujourd'hui, il en est une, le sulfate de méthylène, qui, à l'aide d'une chaleur douce, produit des phénomènes de double décomposition tout à fait comparables à ceux que les sels proprement dits nous présentent.

En résumé, les chimistes qui attachent quelque importance aux lois de composition des corps n'hésiteront guère sans doute à adopter les vues que nous avons admises. A mesure que la science s'agrandit, les particularités doivent perdre de leur importance et s'effacer devant les caractères tirés de la constitution même des corps, les seuls qui ne puissent changer.

IIe Note. — *Résumé historique sur l'esprit de bois.*

Pour éviter toute confusion dans l'esprit du lecteur, nous n'avons voulu, dans le cours de ce mémoire, ni rapporter, ni discuter les idées et les analyses qu'on a émises ou publiées sur l'esprit de bois. Nous donnerons ici un sommaire des recherches dont ce corps a été l'objet.

La découverte de l'esprit de bois est due à M. Philips Taylor, dont le séjour prolongé en France nous a permis d'apprécier les rares talents. Il trouva l'esprit de bois en

1812, mais il ne publia ses observations à ce sujet qu'en 1822, et encore le fit-il d'une manière occasionnelle, dans une lettre adressée aux rédacteurs du *Philosophical journal.*

M. Dobœreiner venait d'annoncer qu'il avait trouvé de véritable alcool dans les produits de la distillation du bois; M. Taylor fait voir que le fluide particulier désigné comme alcool lui ressemble en effet sous beaucoup de rapports, mais qu'il en diffère par des qualités essentielles : comme lui, il est volatil, inflammable et miscible à l'eau; comme lui, il dissout le camphre et les gommes résines : il peut le remplacer dans quelques applications industrielles; mais, soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré, il ne fournit point d'éther sulfurique. M. Taylor le regarde donc comme un produit particulier qu'il désigne sous le nom d'éther pyroligneux.

Les observations de M. Philips Taylor sont de la plus parfaite exactitude, et nous avons reproduit sans peine l'esprit de bois avec toutes les qualités qu'il lui assigne.

Divers auteurs se sont occupés ensuite du même sujet. M. Colin (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 206) crut trouver quelque analogie entre ce corps et l'esprit pyroacétique. MM. Macaire et Marcet (*Bibliothèque universelle*, t. XXIV, p. 126) lui assignèrent des propriétés qui semblaient le rapprocher des huiles essentielles. M. Gmelin dans son *Traité de Chimie*, et M. Berzelius dans le sien, ont l'un et l'autre rapporté quelques observations qui leur sont personnelles au sujet de ce corps.

Ce qui frappe le plus dans ces divers travaux, c'est la confusion évidente qui a été faite entre deux corps dont l'un est l'esprit de bois véritable et l'autre quelque huile pyrogénée insoluble dans l'eau. On conçoit à peine que tant d'é-

écrivains n'aient émis à cet égard que des opinions vagues, dans le temps même où l'esprit de bois constituait déjà en Angleterre un produit commercial.

Nous voudrions nous borner à cet énoncé des travaux qui ont précédé le nôtre, car il nous reste à rappeler un mémoire de M. Liebig, dont les résultats s'éloignent au plus haut degré de ceux que nous avons observés.

Mais comme, par l'interprétation bien gratuite que M. Liebig donnait à son analyse de l'esprit de bois, il arrivait à rapprocher ce corps de l'éther sulfurique et par suite de l'alcool, on pourrait croire qu'il existe quelque ressemblance entre nos travaux; pour prouver le contraire, il nous suffira de citer les résultats de M. Liebig.

En distillant le vinaigre de bois, il obtient de l'esprit de bois très-impur, coloré par une matière analogue à de la poix, et mêlé d'une huile empyreumatique plus volatile que l'esprit de bois lui-même, et dont il pense qu'on ne le sépare jamais complétement par les méthodes connues.

M. Liebig opère cette séparation en rectifiant d'abord l'esprit de bois et en le saturant ensuite de chlorure de calcium. En effet, l'esprit de bois, de même que l'esprit de vin, dissout une quantité notable de chlorure de calcium. L'huile empyreumatique se sépare et se rassemble à la surface du liquide : il est alors facile de l'enlever. Enfin, M. Liebig distille le liquide restant au bain-marie, avec la précaution de recueillir à part la première portion; la liqueur qui passe ensuite à la distillation est de l'esprit de bois pur, qu'il débarrasse de toute l'eau qu'il contient en le rectifiant à plusieurs reprises sur de nouveau chlorure de calcium, jusqu'à ce que le point d'ébullition soit constant.

L'esprit de bois ainsi préparé par M. Liebig est incolore, fluide, d'une odeur pénétrante d'éther, d'une saveur poivrée piquante; il bout à 60° c.; sa pesanteur spécifique est de 0,804 à 18°. Il brûle avec une flamme bleue peu brillante. M. Liebig a fait six analyses de l'esprit de bois; les deux premières lui ont donné :

Carbone.	48,0
Hydrogène	11,7
Oxygène.	40,3
	100,0

Mais ayant fait subir à ce produit une nouvelle rectification sur le chlorure de calcium, les nouvelles analyses ont fourni :

Carbone.	54,7
Hydrogène.	11,1
Oxygène.	34,2
	100,0

Résultat qui s'interprète à peu près par la formule $C^8 H^{10} O^2$.

M. Liebig pense avec M. Berzelius qu'il faut considérer cette formule comme étant celle d'une sorte d'éther oxygéné, $C^8 H^{10} O + O$.

De l'existence de ce prétendu oxyde d'éther, M. Liebig tirait la conséquence que la théorie qui assimile l'hydrogène carboné à l'ammoniaque devait être rejetée.

Ainsi M. Liebig purifie l'esprit de bois en le saturant de chlorure de calcium qui en sépare une huile, et il le distille ensuite sur du chlorure de calcium. Ce procédé nous a tou-

jours fort mal réussi. Nous n'avons jamais vu se séparer d'huile, et nous avons toujours vu la dissolution de chlorure de calcium se boursoufler à la distillation et passer en écume, de manière à la rendre impraticable dans la plupart des cas. Enfin, le chlorure de calcium, même dans un bain-marie bouillant, retient tant d'esprit de bois, que l'on perd la majeure partie de ce produit.

Cependant, et quoique ce procédé doive être rejeté, nous avouerons que nous ne savons comment expliquer la différence énorme qui existe entre l'analyse de M. Liebig et la nôtre.

Quant à l'usage que M. Liebig a fait de cette analyse pour attaquer la théorie des éthers, nous demanderons en quoi il importait à cette théorie que parmi les nombreuses matières organiques analysées on pût en trouver une ayant pour formule brute $C^8 H^{10} O^2$ à peu près? Connaissait-on le poids atomique de cette matière? Avait-on établi par quelque fait sa connexion avec l'alcool ou l'éther?

On n'avait rien fait ni rien essayé dans cette direction; on s'était contenté d'une formule qui, après tout, ne prouvait rien, puisqu'elle pouvait tout aussi bien représenter dans la théorie que nous admettons un oxyde hydraté d'hydrogène carboné $C^8 H^8 O, H^2 O$, qu'un oxyde d'éther $C^8 H^{10} O^2$.

Ainsi l'analyse de l'esprit de bois par M. Liebig, même quand elle aurait été parfaite, ne suffisait en rien pour établir la formule rationnelle de ce corps, et cet exemple fera sentir toute la nécessité d'avoir le plus grand égard aux propriétés chimiques ou physiques des matières dans l'interprétation de leurs analyses, sous peine de tomber dans les plus graves erreurs.

Il est bien clair, par ce qui précède, que M. Taylor a parfaitement connu l'esprit de bois, et que les chimistes qui sont venus après lui n'ont rien ajouté à son histoire. Les uns l'ont rapproché de l'alcool, les autres des éthers ou des huiles volatiles; personne n'y a vu un nouvel alcool formé à la manière de l'alcool commun, mais par un nouveau radical. Personne n'a établi qu'entre ce corps et l'alcool il existe des relations comme celles que l'on observe entre la soude et la potasse, par exemple, dans la chimie minérale, et cette base de notre travail nous paraît véritablement nouvelle.

RECHERCHES

SUR

LA NATURE DE L'ÉTHAL.

PAR MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

Lu à l'Académie des Sciences, le 25 avril 1836.

Les expériences bien connues de M. Chevreul sur le blanc de baleine et sur les produits de sa saponification ont fait voir qu'il se sépare, pendant que celle-ci s'effectue, un corps de nature neutre qu'il a désigné sous le nom d'*Éthal.* La composition de ce corps est telle qu'on peut le représenter par de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, comme l'éther et l'alcool, ce que M. Chevreul a voulu rappeler en lui imposant le nom d'*Éthal,* qui est formé des premières syllabes réunies des noms de ces deux derniers corps.

En examinant les circonstances de la production de l'Éthal, et en admettant qu'elle ait lieu comme celle de l'alcool, qui se régénère quand on décompose un éther par les alcalis, on est conduit à soupçonner l'existence d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné et le méthylène, mais tout différent de ces deux corps, par le mode de condensation de ses éléments.

Éthal. Pour vérifier cette conjecture, nous nous sommes procuré de l'Éthal pur, en saponifiant, comme le pratique M. Chevreul, le blanc de baleine par la potasse, décomposant le savon par l'acide chlorhydrique, et saturant enfin les acides gras par la baryte. Les sels barytiques mêlés d'Éthal étant traités par l'alcool, celui-ci fournit par l'évaporation de l'Éthal presque pur; cependant nous l'avons redissous par l'éther qui en a séparé quelques traces de sels barytiques. Nous avons maintenu l'Éthal ainsi purifié pendant quelque temps en fusion d'abord à l'air, puis dans le vide, afin de le dépouiller de toute trace d'eau, et nous l'avons enfin distillé à une chaleur convenable (1).

---

(1) Nous croyons utile d'indiquer ici un procédé rapide et économique qui permet d'obtenir l'Éthal en grande quantité. Il consiste principalement à opérer la saponification du blanc de baleine avec la potasse solide, et à transformer les acides gras en savons de chaux.

On prend 2 parties de blanc de baleine, on les fait fondre, et on y ajoute peu à peu 1 partie d'hydrate de potasse en menus morceaux, en ayant soin d'agiter sans cesse; la combinaison s'opère rapidement avec dégagement de chaleur. Lorsqu'elle paraît terminée et que les savons formés ont rendu la matière entièrement solide, on traite par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'Éthal et les acides devenus libres viennent, à l'aide de la chaleur, former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation; une seconde saponification opérée sur ce produit, de la même manière que celle qui vient d'être décrite, est nécessaire pour décomposer la petite quantité de blanc de baleine existant après ce premier traitement.

Les acides gras étant de nouveau séparés par l'acide chlorhydrique, on obtient, au moyen de la chaux éteinte en excès, des savons calcaires mélangés d'Éthal : l'alcool dissout ce dernier corps, qui, après avoir été

L'Éthal, ainsi préparé, nous a paru tout semblable à celui que M. Chevreul a étudié, et nous a offert la composition suivante :

0,330 matière donnent 0,423 eau et 0,945 acide carbonique ; c'est-à-dire :

Carbone..........	79,2
Hydrogène........	14,2
Oxygène..........	6,6
	100,0

Ce qui s'accorde parfaitement avec l'analyse de M. Chevreul et avec la formule suivante :

C^{32}.........	1224,2	79,6
H^{34}.........	212,5	13,8
O..........	100,0	6,6
	1536,7	100,0

Pour rendre cette formule comparable à celle de l'alcool, il faut évidemment la doubler, afin qu'elle renferme deux atomes d'oxygène ; ce qui la transforme en $C^{64}H^{68}O^{2}$, ou bien en la formule rationnelle suivante, $C^{64}H^{64} + H^{4}O^{2}$.

Ceci posé, nous devions obtenir, en traitant l'Éthal par des agents convenables, le carbure d'hydrogène $C^{64}H^{64}$ cor-

séparé de l'alcool, et repris par l'éther sulfurique, s'obtient alors dans un état de pureté parfait. Soumis à la distillation après l'évaporation de l'éther, il ne laisse dans la cornue aucun résidu.

respondant à l'hydrogène bicarboné, et le monohydrate $C^{64}H^{64} + H^2 O$ qui correspond à l'éther ordinaire.

Il était peu probable qu'on pût, au moyen de l'acide sulfurique, séparer le carbure d'hydrogène dont il s'agit. En effet, l'acide sulfurique, comme on l'avait prévu, carbonise les produits, dès qu'on essaye de distiller un mélange d'Éthal avec cet acide, soit qu'on le prenne à l'état anhydre, soit qu'on le prenne à l'état hydraté.

Nous avons donc cherché un corps avide d'eau et peu ou point oxydant, et nous avons trouvé dans l'acide phosphorique une matière éminemment convenable à nos vues, et propre, sans aucun doute, à rendre les plus grands services dans ce genre d'expériences.

Cétène. En distillant à plusieurs reprises l'Éthal avec de l'acide phosphorique pur et réduit en poudre, nous avons obtenu un composé huileux, bien plus volatil que l'Éthal. Son analyse nous a donné les résultats suivants :

0,403 de matière fournissent 1,413 acide carbonique et 0,514 eau, c'est-à-dire :

Carbone..........	85,3
Hydrogène........	14,1
	99,4

ce qui indiquait suffisamment que nous avions affaire à un carbure d'hydrogène.

Pour obtenir ce composé, il faut que l'acide phosphorique soit pur et libre de toute base ; l'acide du commerce ne nous

a donné que des résultats très-imparfaits. Cependant en distillant l'Éthal deux ou trois fois sur l'acide phosphorique du commerce réduit en poudre, on peut lui enlever une certaine quantité d'eau.

Dans tous les cas, pour se procurer le nouveau carbure d'hydrogène tout à fait pur, il faut recourir à l'acide phosphorique anhydre. Ainsi, en distillant les produits donnés par l'acide phosphorique ordinaire, une ou deux fois, avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un produit très-pur, dont voici la composition :

0,353 matière ont donné 0,153 eau, et 1,100 acide carbonique, soit :

Carbone..........	86,2
Hydrogène........	14,2
	100,4

ce qui s'accorde avec la formule du gaz oléfiant et du méthylène, ou, pour mieux dire, avec la formule suivante :

C^{64}.........	2448,4	85,9
H^{64}.........	400,0	14,1
	2848,4	100,0

d'où résulte, comme nous l'avions prévu, l'existence incontestable d'un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant, mais dans un état de condensation bien différent.

En effet, d'après la densité de sa vapeur, on doit le considérer comme étant formé de 16 vol. de carbone et 16 vol. d'hydrogène condensés en un seul. Ainsi, chaque atome

correspond à 4 vol., tout comme on l'a trouvé pour le méthylène, le gaz oléfiant, la naphtaline, la base du camphre artificiel, etc. Voici du reste les résultats de l'observation :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air	$0^{gr.},510$
Cap. du ballon	171 cm. cb.
Temp. de la vapeur	337°
Barom.	0,762
Temp. de l'air	20°
Air restant	9,9 cent. c.
Poids du litre	10,491
Densité	8,007

La densité calculée serait représentée par

64 vol. carbone	26,982
64 vol. hydrogène	4,403
	31,385

$$\frac{31,385}{4} = 7,846$$

c'est-à-dire que la densité de ce nouveau corps est seize fois plus forte que celle du méthylène, huit fois plus forte que celle du gaz oléfiant, etc.

C'est ce nouveau corps que nous désignons sous le nom de *Cétène*, emprunté aux termes bien connus de *Spermaceti* et de *Cétine*, qui sont passés dans la langue des chimistes.

Le cétène est liquide, incolore, huileux, et tachant le papier. Il bout à 275° et il distille sans altération; mais nous

devons ajouter que nous n'avons pas déterminé ce point d'ébullition d'une manière rigoureuse. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool ou l'éther, et sans réaction sur les papiers. Il n'a pas de saveur propre. Enflammé, il brûle à la manière des huiles grasses, avec une flamme blanche très-pure.

La nature de ce corps et l'ensemble de ses propriétés nous font penser qu'il conviendrait à l'horlogerie fine, en lui fournissant un corps gras, non volatil aux températures atmosphériques, non congélable et inaltérable à l'air.

Quoique l'acide phosphorique nous eût fourni le carbure d'hydrogène que nous cherchions, nous n'aurions pas regardé la nature de l'Éthal comme étant connue, si nous n'avions pu nous appuyer sur des phénomènes d'un autre ordre. En effet, l'acide phosphorique pouvait, à la rigueur, avoir déterminé la formation de l'eau, au lieu de se borner à séparer de l'eau toute formée.

Nous avons donc cherché à nous procurer la combinaison du cétène correspondante à l'éther, mais nous n'avons pu parvenir à l'isoler, bien que nous l'ayons formée comme on va le voir.

Du reste, quoiqu'on puisse présumer que l'acide phosphorique enlève plus aisément à l'Éthal son premier atome d'eau que le second, on concevra que l'Éthal, son éther et le cétène, qui peuvent se mêler en toutes proportions, n'offriront que des mélanges inextricables tant qu'on n'aura d'autre moyen de séparation qu'une distillation ménagée. L'élévation du point d'ébullition de ces corps, la petite quantité sur laquelle on est forcé d'opérer, rendent ce genre de recherches absolument infructueux.

Acide sulfocétique. Mais si le monohydrate de cétène n'a pas été obtenu à l'état libre, nous avons pu du moins nous procurer une combinaison qui lui correspond dans l'opinion de quelques chimistes, et qui, en tous cas, est aussi décisive, sinon davantage, pour la théorie; c'est le composé correspondant à l'acide sulfovinique.

La préparation de ce corps est très-facile, mais sa purification est si délicate, que nos premières analyses nous eussent fort embarrassés, si nous n'eussions été guidés par une théorie qui n'a pas trompé notre confiance.

L'Éthal, mis en contact à froid avec l'acide sulfurique ordinaire, n'agit pas sur lui; mais en chauffant au bain-marie et agitant très-souvent la masse, les deux corps se combinent, et il se forme de l'acide sulfocétique.

Quand on dissout le produit brut dans l'alcool et qu'on le sature par de la potasse également dissoute dans l'alcool, il se forme du sulfate de potasse qui se dépose, et du sulfocétate de potasse qui demeure dissous aussi bien que l'excès d'Éthal.

La liqueur filtrée et évaporée, laisse cristalliser le produit. En le redissolvant dans l'alcool absolu, on en sépare quelques traces de sulfate de potasse, puis on évapore l'alcool et on fait cristalliser une seconde fois.

Le nouveau produit renferme le sulfocétate de potasse et l'Éthal. Broyé avec de l'éther sulfurique et lavé à froid sur un filtre au moyen de cet agent, tant qu'il dissout quelque chose, ce produit se débarrasse de tout l'Éthal qu'il renfermait et laisse le sulfocétate de potasse pur.

C'est un sel en paillettes nacrées d'une blancheur parfaite. Voici les résultats que son analyse nous a donnés :

I. 0,200 de sulfocétate chauffés dans une petite capsule en platine, brûlent en laissant du sulfate de potasse spongieux et grisâtre, qui, chauffé au rouge, devient d'un blanc pur, et qui pèse 0,048.

0,284 du même sel donnent 0,552 acide carbonique, et 0,237 eau.

II. 0,200 d'un autre produit laissent 0,048 de sulfate de potasse par la combustion.

III. 0,300 d'un troisième sel laissent 0,072 de sulfate par la combustion.

0,383 du même fournissent 0,735 acide carbonique, et 0,315 eau.

0,500 du même sel calcinés avec 2 gr. de nitre et 2 gr. de carbonate de soude, fournissent, après la sursaturation du résidu au moyen de l'acide azotique et la précipitation par le chlorure de barium, 0,346 de sulfate de baryte.

En répétant cette dernière épreuve sur un autre produit, elle a donné exactement le même résultat.

En réunissant les chiffres des analyses I et III, on arrive donc aux résultats suivants :

	I	III.
Sulfate de potasse.......	24,0	24,0
Acide sulfurique........	»	11,7
Carbone...............	53,8	53,1
Hydrogène............	9,2	9,1
Oxygène..............	»	2,1
		100,0

La constance des résultats nous autorisant à regarder le sel comme pur, nous avons calculé la composition du sulfocétate de potasse pour la comparer à cette analyse. D'après la formation même du sel, il ne devait pas contenir d'eau de cristallisation ; ce qui nous a conduits à le calculer d'abord d'après la formule $SO^3, KO + SO^3, C^{64}H^{64} + H^2O$, qui nous a donné les résultats suivants :

64	at. carbone	2448	53,7
66	hydrogène	412	9,0
1	sulfate de potasse	1090	23,9
1	acide sulfurique	501	11,0
1	oxygène	100	2,4
		4551	100,0

Les résultats de l'analyse et ceux du calcul sont tellement conformes, qu'on ne saurait mettre en doute la convenance de la formule adoptée.

L'existence du cétène et celle de l'acide sulfocétique vérifiaient déjà suffisamment la théorie que nous avions admise ; mais nous avons voulu la poursuivre dans toutes ses conséquences essentielles, et après avoir formé les corps correspondants à l'alcool, à l'hydrogène bicarboné et à l'acide sulfovinique, nous avons voulu obtenir un composé de la classe des éthers anhydres, c'est-à-dire, de ceux que les hydracides produisent.

Chlorhydrate de cétène. Parmi les réactions qui nous ont paru de nature à fournir un produit de cette classe, celle du perchlorure de phosphore sur l'Éthal a fixé d'abord notre attention, en raison de son énergie et de sa netteté.

Quand on mêle dans une cornue à peu près volumes égaux d'Éthal et de perchlorure de phosphore, l'un et l'autre en fragments, il s'établit bientôt une réaction vive; les deux corps fondent, s'échauffent, une ébullition se manifeste, et il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. En chauffant ensuite la cornue, on obtient du protochlorure de phosphore, puis du perchlorure, puis enfin du chlorhydrate de cétène. Il reste dans la cornue de l'acide phosphorique et probablement de l'acide phosphocétique.

Il est utile de reprendre le produit de la distillation et de le redistiller avec un peu de perchlorure de phosphore.

On traite par l'eau froide la matière ainsi obtenue, ce qui détruit en grande partie les chlorures de phosphore qu'elle contient. Le produit huileux qui se sépare en retient toujours un peu cependant, qu'on lui enlève en le faisant bouillir avec de l'eau à cinq ou six reprises.

On le dessèche ensuite dans le vide à une température modérée de 120° environ.

Malgré ces traitements, il retient toujours des traces d'acide chlorhydrique libre, qu'on ne peut lui enlever qu'en le distillant sur une très-petite quantité de chaux éteinte récemment rougie.

Ainsi préparé, ce produit nous a donné les résultats suivants à l'analyse :

0,403 matière fournissent 1,083 d'acide carbonique, et 0,445 d'eau.

0,285 id. décomposés par la chaux incandescente produisent 0,155 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent donc :

Carbone..........	74,3
Hydrogène........	12,2
Chlore............	13,0
	99,5

Ce qui semble s'accorder assez bien avec la formule de chlorhydrate de cétène, qui aurait donné en effet :

C^{64}......	2448	74,1
H^{66}......	412	12,4
Ch^{2}......	442	13,5
	3302	100,0

Cependant, comme il arrive ordinairement, dans les analyses organiques, au moins dans celles que nous exécutons, que l'hydrogène est un peu plus élevé dans l'expérience que dans le calcul, et qu'ici le contraire se présentait, on a préparé une nouvelle quantité de matière qu'on a analysée avec le plus grand soin. Voici les résultats obtenus :

0,400 donnent 1,065 acide et 0,444 eau;

0,601 du même fournissent 0,335 de chlorure d'argent.

Ce qui produit en centièmes :

Carbone..........	73,67
Hydrogène........	12,32
Chlore..........	13,70
	99,69

Et quoique l'hydrogène soit encore un peu faible, il paraîtra difficile d'assigner à ce composé une formule différente de celle qui précède.

Nous avons essayé de produire l'iodhydrate de cétène; mais, malgré tous nos soins, il nous a été impossible d'obtenir un produit défini. Pour le faire, nous distillions un mélange d'Éthal, d'iode et de phosphore. La réaction très-vive fournissait souvent une huile, mais souvent aussi un produit qui, en épuisant l'action, prenait la consistance du cérat.

Nous n'avons pas essayé de former d'autres combinaisons. Quoique nous ayons soumis l'Éthal à l'action de l'acide azotique, à celle du chlore, les produits obtenus ne nous ont rien offert d'assez achevé pour en parler ici.

Blanc de baleine. La nature exacte du blanc de baleine, déjà si bien connue par les précieuses observations de M. Chevreul, peut s'exprimer d'une manière assez simple, à l'aide des nombres qu'elles fournissent et de la connaissance du cétène.

M. Chevreul a fait l'analyse du blanc de baleine qu'il a trouvé composé de :

Carbone...........	81,6
Hydrogène.........	12,8
Oxygène...........	5,6
	100,0

Si l'on disait que cette composition se représente par

472 at.	de carbone........	18058	81,2
445	d'hydrogène.......	2781	12,5
14	d'oxygène.........	1400	6,3
		22239	100,0

on étonnerait beaucoup, sans doute, les chimistes habitués à la simplicité des formules inorganiques, et même ceux qui s'occupent de l'analyse organique. Quand on en vient à faire usage de telles formules, il faut plus d'une démonstration de leur vérité ; et la composition élémentaire, qui seule ne suffit jamais pour donner la formule rationnelle des corps, a si peu d'importance en pareil cas, que l'on pourrait trouver vingt formules plus simples que celle qui précède, et s'accordant aussi bien ou mieux qu'elle avec la composition élémentaire du blanc de baleine.

Ce n'est pas non plus, hâtons-nous de le dire, sur la composition élémentaire de ce produit que notre formule repose, mais bien sur les considérations suivantes.

Le blanc de baleine serait un éther à double acide, ou, en d'autres termes, un composé de margarate et d'oléate de cétène qui aurait pour formule :

$$2\,(C^{70} H^{65} O^{3},\ C^{64} H^{64},\ H^{2} O) + C^{140} H^{117} O^{5},\ C^{64} H^{64},\ H^{2} O;$$

soit, en sommant les éléments communs :

$$C^{472} H^{445} O^{14}.$$

Ainsi, le blanc de baleine renfermerait, selon cette formule rationnelle :

2	at.	acide margarique......	6768
1		acide oléique	6587
3		cétène................	8544
3		eau	337
			22236

Et il devrait, par sa saponification, fournir des acides hydratés et de l'Éthal, en prenant les proportions d'eau suivantes qui se fixeraient sur chacun de ses éléments :

2 at.	acide margarique..	6768	+ 2 at. eau..	225
1	acide oléique......	6587	+ 2 at. eau..	225
3	cétène............	8544		
3	eau...............	337	+ 3 at. eau..	337
		22236		787

D'où il suit que 100 p. de blanc de baleine, en se saponifiant, devraient fixer 3,5 d'eau, et donner 103,5 d'Éthal ou d'acides gras hydratés. M. Chevreul, en recueillant ces divers produits, en a obtenu 101,6. Sans contredire la formule sur laquelle repose notre calcul, ce résultat ne peut servir à la démontrer.

Mais nous voyons de même que 100 p. de blanc de baleine doivent fournir, par la saponification, 41,6 d'Éthal; M. Chevreul en a obtenu 40,6; différence insignifiante, quand il s'agit de produits de cette espèce.

100 p. de blanc de baleine doivent fournir 61,9 d'acides hydratés; M. Chevreul en a obtenu 60,9; ce qui indique une perte proportionnelle à celle de l'Éthal.

Enfin, la formule nous indique qu'il doit se former 6993 d'acide margarique pour 6812 d'acide oléique, tous les deux hydratés. Pour vérifier ce rapport, le point de fusion du mélange suffit. D'après M. Chevreul, il est placé à 45° centig., ce qui correspond à un mélange d'acide margarique et oléique dans le rapport de 70 à 65, au lieu de 70 à 68 que donne la

formule. En supposant du reste une erreur d'un demi-degré sur ce point de fusion, les rapports deviendraint égaux, et tous les chimistes savent combien le point de fusion des corps gras est délicat à déterminer.

Ainsi, pour nous borner aux épreuves décisives, le blanc de baleine fournit, par sa saponification, de l'Éthal et des acides oléique et margarique hydratés, sans autre produit.

100 parties de blanc de baleine forment	....	40,6 d'Éthal,
	60,9 d'acides fusibles à 45° et contenant d'après cela.	31,6 acide margarique,
		29,3 acide oléique.

Tandis qu'on aurait, par le calcul fondé sur la formule très-simple que nous avons admise plus haut, les nombres presque semblables qui suivent :

100 parties de blanc de baleine = ...	....	41,6 d'Éthal,
	61,9 d'acides contenant....	31,4 acide margarique,
		30,5 acide oléique.

On essayerait vainement, à ce qu'il nous semble, de représenter ces nombres par une formule différente de celle que nous avons choisie, et il faut bien accepter l'existence d'une combinaison renfermant 931 atomes, savoir : 472 atomes de carbone, 445 d'hydrogène et 14 atomes d'oxygène. Rapports bizarres, qui feraient le désespoir des chimistes, si la théorie des éthers n'en donnait la clef.

Est-il permis de remarquer, à cette occasion, qu'il serait fort étrange, si on n'admettait aucune disposition préexistante

dans le blanc de baleine, que les atomes qui le composent se fussent groupés précisément en de tels rapports, et pour former un atome composé renfermant 931 atomes élémentaires.

Du reste, une fois admis que le blanc de baleine est formé de 472 at. de carbone, 445 at. d'hydrogène, et 14 at. d'oxygène, on peut choisir entre cette expression brute et l'expression rationnelle suivante :

2 at. acide margarique		
2 at. cétène	2 at. margarate de cétène	
2 at. eau		
		1 at. de blanc de baleine.
1 at. acide oléique.		
1 at. cétène.	1 atome oléate de cétène	
1 at. eau.		

Si ce tableau ne représente pas véritablement l'état moléculaire du blanc de baleine, il faut avouer du moins que toutes les apparences sont en sa faveur.

La seule difficulté qu'on y remarque consiste en ce que le margarate neutre de cétène s'y trouve uni à du bioléate de cétène. Cette difficulté disparaîtrait, si on admettait que l'acide oléique, comme l'acide phosphorique, pût offrir diverses modifications. L'oléate neutre de cétène qu'on admet ici, correspondrait aux pyrophosphates neutres, les oléates ordinaires correspondant à leur tour aux phosphates ordinaires.

Quoi qu'il en soit, il existe dans le blanc de baleine, d'après les produits que M. Chevreul en a obtenus, deux

atomes d'acide margarique et un atome d'acide oléique, capables de saturer ensemble quatre atomes de base. Or, il n'y a que trois atomes de cétène. Il faut donc que le blanc de baleine renferme un sel acide, ou qu'il contienne de l'acide oléique modifié. Cette remarque pourra devenir utile dans la discussion des caractères et de la composition des corps gras.

En effet elle tend à ranger la saponification dans une classe de faits composés, où l'on aurait à la fois une réaction analogue à celle d'un éther qui se décompose par un alcali, et une réaction analogue à celle que M. Graham a reconnue entre les bases en excès et les acides pyro et métaphosphorique.

Ainsi, dans la saponification du blanc de baleine, l'acide oléique deviendrait non-seulement libre, mais encore changerait d'état, en ce sens que dans le corps gras il était combiné à un seul atome de base, et que hors du corps gras il en prendrait deux.

On ne peut manquer d'être frappé, en parcourant ce mémoire, de la difficulté que nous avons éprouvée, quand il a fallu tirer de l'Éthal toutes les combinaisons du cétène.

Cette difficulté tient à des causes générales. De même que le gaz oléfiant se combine moins aisément et produit des composés moins stables que le méthylène, de même aussi le cétène produit des composés moins stables et les forme bien plus difficilement que le gaz oléfiant.

On peut donc admettre que, dans la série si remarquable produite par les quatre corps suivants :

$C^4 H^4$ méthylène...................	1
$C^8 H^8$ gaz oléfiant.................	2
$C^{16} H^{16}$ hydrogène quadricarboné..	4
$C^{64} H^{64}$ cétène.....................	16

à mesure que la condensation augmente, la stabilité et l'affinité diminuent.

Au contraire, à mesure que la condensation augmente, le point d'ébullition s'élève, tant dans ces corps que dans leurs dérivés, et, pour n'en citer qu'un exemple, on voit facilement que

l'esprit de bois bouillant à	66°
l'alcool..................à	79
l'Éthal.............. vers	400

offrent les mêmes rapports généraux que

le chlorhydrate de méthylène........	gazeux.
l'éther chlorhydrique bouillant....à	11°
le chlorhydrate de cétène bouillant vers	300, etc.

Plus nous examinons ces carbures d'hydrogène isomériques, plus nous demeurons convaincus qu'ils sont au plus haut degré dignes de l'attention du physicien curieux de démêler les rapports qui lient la composition des corps à leurs propriétés moléculaires.

FIN DU TOME QUINZIÈME.

